

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Guy MARIN

Ingénieur E.N.S.C.P.

Licencié es Sciences

1^{re} THÈSE

**Préparation et étude des tétraphényl - 1, 1, 5, 5
pentadiene - 1,4 one - 3**

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 8 Juin 1960 devant la Commission d'Examen

H. NORMANT,	Président
A. WILLEMART	} Examineurs
P. FRÉON	

1960

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Guy MARIN

Ingénieur E.N.S.C.P.

Licencié es Sciences

1^{re} THÈSE

**Préparation et étude des tétraphényl - 1, 1, 5, 5
pentadiene - 1,4 one - 3**

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 8 Juin 1960 devant la Commission d'Examen

H. NORMANT, Président

A. WILLEMART }
P. FRÉON } Examineurs

120/6

Janvier à Juin 1960

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen J. PÉRÈS

G. JULIA	T Analyse sup. et algèbre sup.	PONCIN	T Mécanique générale
De BROGLIE	T Théories physiques	DUBREIL	T Arithmétique et théor. des nombres
PRENANT	T Anatomie et histol. comparées	QUELET	T Chimie organique
PÉRÈS	T Mécanique des fluides et applic.	CAGNIARD	T Géophysique appliquée
BARRABÉ	T Géologie struct. et géol. appliquée	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
BOURCART	T Géogr. physique et géol. dynamique	CUVILLIER	T Micropaléontologie
PLANTEFOL	T Botanique	JUNG	T Pétrographie
GRASSÉ	T Evolution des êtres organisés	TRILLAT	T Microscopie et diffract. électronique
PRÉVOST	T Chimie organique	WIEMANN	T Chimie organique et structurale
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la géom.	JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste
CHAUDRON	T Chimie appliquée	VASSY	T Physique de l'atmosphère
WYART	T Minéralogie	DESTOUCHES	T Théories physiques
TEISSIER	T Zoologie	PRUVOST	T Géologie
MANGENOT	T Biologie végétale	AMIEL	T Chimie générale
AUGER (P.)	T Physique quantique et relativité	HOCART	T Minéralogie
MONNIER	T Physiologie générale	MATHIEU (J.-P.)	T Physique (Orsay)
PIVETEAU	T Paléontologie	COUTEAUX	T Biologie animale (P.C.B.)
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	MAY	T Zoologie (Orsay)
CARTAN (H.)	T Mathématiques (E.N.S.)	CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie
LAFFITTE	T Chimie générale	FELDMANN	T Biologie végétale marine
FAVARD	T Géométrie supérieure	GUINIER	T Physique des solides
COULOMB	T Physique du globe	JOST	T Physiologie comparée
M ^{lle} COUSIN	T Biologie animale (S.P.C.N.)	FORTET	T Calcul des prob. et phys. mathémat.
CHRÉTIEN	T Chimie minérale	SCHWARTZ	T Calcul différentiel et intégral
DRACH (P.)	T Zoologie	CHOUARD	T Physiologie végétale
KASTLER	T Physique (E.N.S.)	MALAVARD	T Aviation
EPHRUSSI	T Génétique	BRELOT	T Calcul différentiel
WURMSER	T Biologie physicochimique	NORMANT	T Synthèse organique
RIVIÈRE	T Géologie (S.P.C.N.) Orsay	BÉNARD	T Chimie minérale
GAUTHERET	T Biologie végétale (P.C.B.)	BUVAT	T Botanique (E.N.S.)
LUCAS	T Recherches physiques	DUGUÉ	T Statistiques mathématiques
THOMAS (A.)	T Biologie cellulaire	GÉLOSO	T Chimie (S.P.C.N.)
ARNULF	T Optique appliquée	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
MORAND (M.)	T Enseignement de physique	ULRICH	T Physiologie végétale
SOLEILLET	T Physique (P.C.B.)	MARÉCHAL	T Optique théorique et appliquée
FORTIER	T Mécanique expér. des fluides	KIRRMANN	T Théories chimiques
DANJON	T Astronomie	CHADEFAUD	T Botanique
PETIT	T Biologie maritime	M ^{lle} LE BRETON	T Physiologie générale
QUENEY	T Météorologie et dynam. atmosph.	SALEM	T Mathématiques générales
GALLIEN	T Embryologie	LELONG	T Mathématiques générales
EICHHORN	T Biologie végétale (S.P.C.N.)	DEVILLERS	T Anatomie et histologie comparées
De CUGNAC	T Biologie végétale (S.P.C.N.)	EHRESMANN	T Topologie algébrique
M ^{lle} CAUCHOIS	T Chimie physique	FRANÇON	T Physique (S.P.C.N.)
THELLIER	T Physique du globe	GLANGEAUD	T Géogr. physique et géol. dynamique
L'HÉRITIER	T Génétique	GODEMENT	T Mathématiques (M.G.P.)
GRIVET	T Radioélectricité	PISOT	T Techniques mathém. de la physique



ROCH (E.)	T Géologie	CHAPELLE	T Physique (M.P.C.) - (Orsay)
SCHATZMANN	T Astrophysique	DELANGE	T Mathématiques (Orsay)
TERMIER	T Paléontologie stratigraphique	DENY	T Mathématiques (M.G.P.)
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
LENNUIER	T Physique (M.G.P.)	LUCAS (G.)	T Géologie
RIZET	Génétique	ALLARD	Chimie physique
ROUTHIER	T Géologie appliquée	BERTHELOT	Physique nucléaire et radioactivité
M ^{me} TONNELAT	T Relativité	BRICARD	Météorologie et phys. de l'atmosph.
DIXMIER	T Mathématiques (M.P.C.)	M ^{me} ALBÉ-FESSARD	Psychophysiologie
SOUCHAY	T Chimie générale	FRIEDEL	Physique des solides
AIGRAIN	T Electrotechn. générale	JULIA (M.)	Etude des molécules org. complexes
BRUSSET	Chimie minérale	LENDER	Biol. animale (S.P.C.N.) - (Orsay)
LÉVY (M.)	T Physique théor. des hautes énergies	MAGAT	Physicochimie des rayonnements
M ^{me} CHAIX	Chimie biologique	M ^{lle} QUINTIN	T Electrochimie
M ^{me} HUREL-PY	Biologie végétale (P.C.B.)	MONOD	T Chimie du métabolisme
PIAUX	Chimie (M.P.C.)	BENOIT	T Physiologie animale
BRUN	T Mécanique expér. des fluides	De POSSEL	T Analyse numérique
LEDERER	T Chimie biologique	CHARLOT	T Chimie analytique
M ^{me} DUBREIL	T Mathématiques	HAISSINSKY	T Radiochimie
M ^{me} LELONG	T Mathématiques (E.N.S.)	LEMÉE	T Physiologie (B.M.P.V.)
BELLAIR	T Géologie (S.P.C.N.)	GUÉRIN	T Chimie (M.P.C.)
COTTE	T Physique (Orsay)	CHATELET (M.)	Chimie (S.P.C.N.)
DUBOIS (J.-E.)	T Chimie organique	JEAN	Physique nucléaire et radioactivité
LAMOTTE	Zoologie (E.N.S.)	MATTIER	Physique (S.P.C.N.)
MICHEL (André)	T Chimie (S.P.C.N.)	MICHEL (Louis)	Physique théor. des hautes énergies
OLMER	T Energétique générale	RUMPF	Chimie (P.C.B.)
ROUAULT	T Physique générale	BERGERARD	Zoologie (Orsay)
GAUTHIER	T Mécanique appliquée	BERTEIN	Electronique
BARCHEWITZ	T Chimie physique	BOUISSIÈRES	Chimie des radioéléments
BROSSEL	T Physique atomique	M ^{me} COUTURE	Physique (P.C.B.)
BUSER	Physiologie comparée	ELLENBERGER	Géol. structurale et géol. appliquée
CAMUS	Physiologie végétale (3 ^e cycle)	FRANC	Biologie animale
CASTAING	Physique générale	SCHNELL	Botanique tropicale
CURIEN	Minéralogie et cristallographie	STOLKOWSKI	Physiologie générale
MOYSE	T Physiologie végétale (Orsay)	ACHER	Chimie biologique (Orsay)
PANNETIER	Chimie (S.P.C.N.)	BAUDOIN	Biologie animale (P.C.B.)
POSSOMPES	T Zoologie	BEAUMONT	Biologie animale (S.P.C.N.)
PULLMANN	Chimie théorique	BLAMONT	Géophysique ionosphère
TEILLAC	Phys. nucléaire et radioactivité	BOURREAU	Biologie végét. (S.P.C.N.) - (Orsay)
TONNELAT	Biologie physicochimique	CURIE (D.)	Physique (M.G.P.)
VILLE	T Econométrie	DURAND-DELGA	Géologie
WILLEMART	Chimie (P.C.B.)	FRÉON	Chimie (P.C.B.)
DODÉ	T Chimie (S.P.C.N.) Orsay	HELLER	Physiologie végétale
FREYMAN	T Physique générale	TORTAT	Calcul des probabilités
GUINOCHET	T Biologie végétale (Orsay)	CAILLEUX	Géologie (S.P.C.N.)
ROLLET	T Chimie (P.C.B.)	MAGNAN	Physique (M.P.C.)
M ^{lle} JOSIEN	T Chimie (P.C.B.)	DAUDEL	Méc. ondul. appl. à la chim. théor.
CHEVALLEY	T Géom. alg. et théor. des groupes		et à la physique nucléaire
ARNOULT	T Electronique	M ^{lle} FOURCROY	Biologie végétale (S.P.C.N.)

Secrétaire général ... C. MONIER

A mon Maître,

Monsieur le Professeur A. WILLEMART

Professeur à la Faculté des Sciences
de l'Université de Paris.

En témoignage de mon profond respect.

Ce travail a été effectué dans la
laboratoire de Recherches organiques de l'Ecole Nationale
Supérieure de Chimie de Paris.

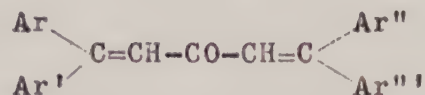
Nous prions M. le Professeur WILLEMART
de trouver ici l'expression de notre profonde gratitude pour
l'accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire, l'intérêt
qu'il nous a témoigné et les conseils qu'il n'a cessé de nous
prodiguer.

Nous exprimons notre reconnaissance
à M. P. CADIOT et W. CHODKIEWICZ pour l'aide constante qu'ils
nous ont apportée.

Nous remercions également tous nos
camarades et le personnel du laboratoire de l'atmosphère amicale
dont ils nous ont entouré et des services qu'ils nous ont rendus.

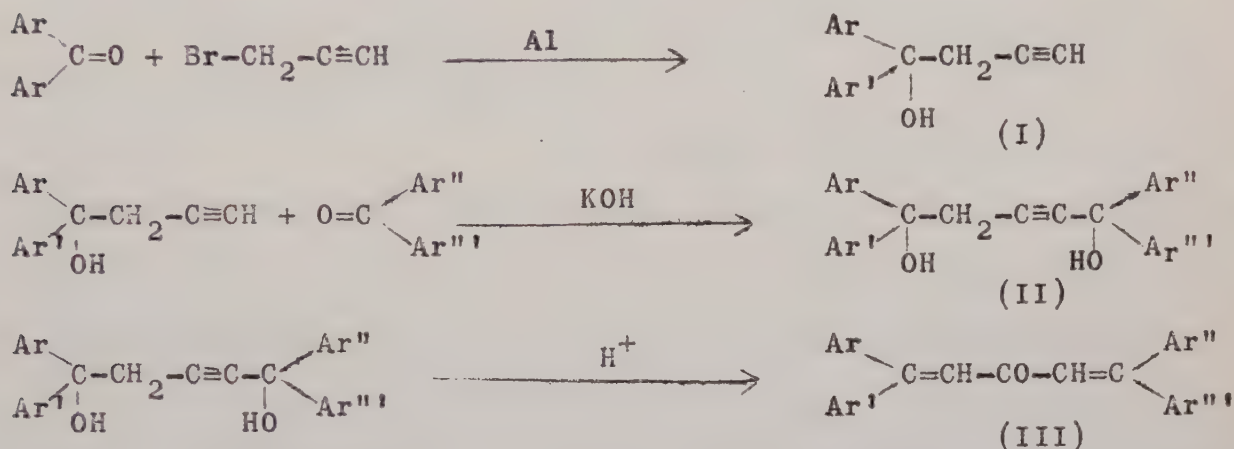
Ce travail a pu être mené à bien
grâce à l'obtention d'une allocation de candidat Ingénieur-Docteur.
Que Monsieur le Directeur Général du Centre National de la Recherche Scientifique, veuillez bien agréer l'expression de notre
respectueuse gratitude.

Dans le présent travail, nous apportons une contribution à la préparation des cétones $\alpha\alpha'$ -diéthyléniques tétraarylées du type



et à l'étude de leurs propriétés.

La synthèse de ces tétraaryl-1,1,5,5 pentadiène-1,4 one-3 comprend plusieurs réactions successives qui peuvent être résumées par le schéma ci-dessous.



Ce principe de synthèse offre sur les méthodes antérieurement décrites l'avantage de présenter une grande souplesse dans le choix des radicaux Ar, Ar', Ar'', et Ar''' et permet d'accéder facilement à des composés dissymétriques. En outre nous avons pu constater que sa réalisation s'accompagne d'excellents rendements.

Nous avons été amenés à mettre au point la synthèse des composés intermédiaires, c'est-à-dire des alcools β acétyléniques diarylés I et des glycols $\alpha\beta'$ acétyléniques tétraarylés II avant d'aborder l'étude proprement dite de la réaction

de formation des cétones III.

Les alcools β acétyléniques diarylés I ont été préparés en condensant le dérivé aluminique du bromure de propargyle sur les cétones aromatiques suivant la méthode décrite par GAUDEMAR.

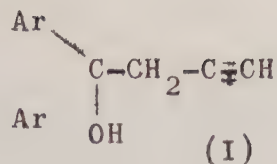
Ces alcools se condensent facilement par une réaction d'alcynylation avec les cétones aromatiques pour fournir les tétraaryl-1,1,5,5 pentyne-2 diol-1,5 (II). Ceux-ci, en milieu acide, subissent une double réaction de deshydratation et de transposition du type MEYER et SCHUSTER, et donnent les cétones α' -diéthyléniques III cherchées.

Pour chaque étape de la synthèse, nous avons fait une étude systématique des facteurs de la réaction mise en jeu, afin de nous placer dans les meilleures conditions expérimentales. Dans le chapitre réservé à la préparation des cétones III nous avons de plus étudié l'incidence, liée à leur effet électro-nique, des substituants aromatiques sur la vitesse de la réaction, et sur les spectres de composés obtenus.

Les tétraaryl-1,1,5,5 pentadiène-1,4 one-3 étant pratiquement inconnues, nous n'avons pas manqué d'étudier leurs propriétés en particulier l'hydrogénation et l'action des dérivés organométalliques.

D'autre part nous avons constaté que les glycols II et les cétones III fournissaient des dérivés halogénés sensiblement identiques dans leurs propriétés. Nous avons essayé de baser sur une chloruration suivie d'une déchlorhydratation des glycols II et des cétones III une méthode de préparation.

DIARYL-1,1 BUTYNE-3 OL-1



La première synthèse d'alcool β acétylénique fût réalisée par LESPIAU et PARISELLE qui préparèrent le butyne-3 ol-1 (I). Plus tard FAUCOUNNEAU (2) obtint par action de l'oxyde d'éthylène sur des magnésiens acétyléniques des alcools du type $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ où R était l'un des radicaux phényle, hexyle ou amyle. Ultérieurement, ZEILE et MEYER (3) firent réagir le bromure de propargyle, en présence de zinc sur la cyclohexanone, ce qui les conduisit au mélange d'un alcool β acétylénique : le (1-hydroxy cyclohexyl)-1 propyne-2 et d'un glycol $\alpha\beta'$ acétylénique : le bis (1-hydroxy cyclohexyl)-1,3 propyne-1.

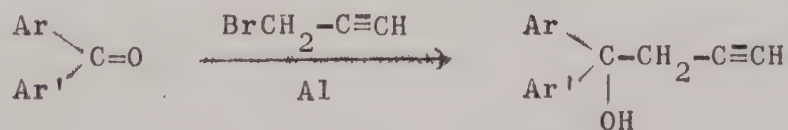
La réaction de REFORMATZKY ainsi modifié fut appliquée par HENBEST, JONES et WALLS (4) d'une part, par GOLSE et GAVARRET (5) (6) d'autre part à la synthèse de nombreux alcools aliphatiques et aryl-aliphatiques. On a également signalé l'obtention des mêmes alcools par réaction de l'acétylure de sodium sur des oxydes d'éthylène appropriés, dans l'ammoniac liquide (7).

Jusque là, le seul représentant connu des alcools β acétyléniques diarylés du type I était le diphényl-1,1 butyne-3 ol-1, obtenu non cristallisé et avec un rendement assez faible par action du bromure de propargyle sur la benzophénone en présence de zinc (4).

C'est GAUDEMAR (8) qui, en remplaçant

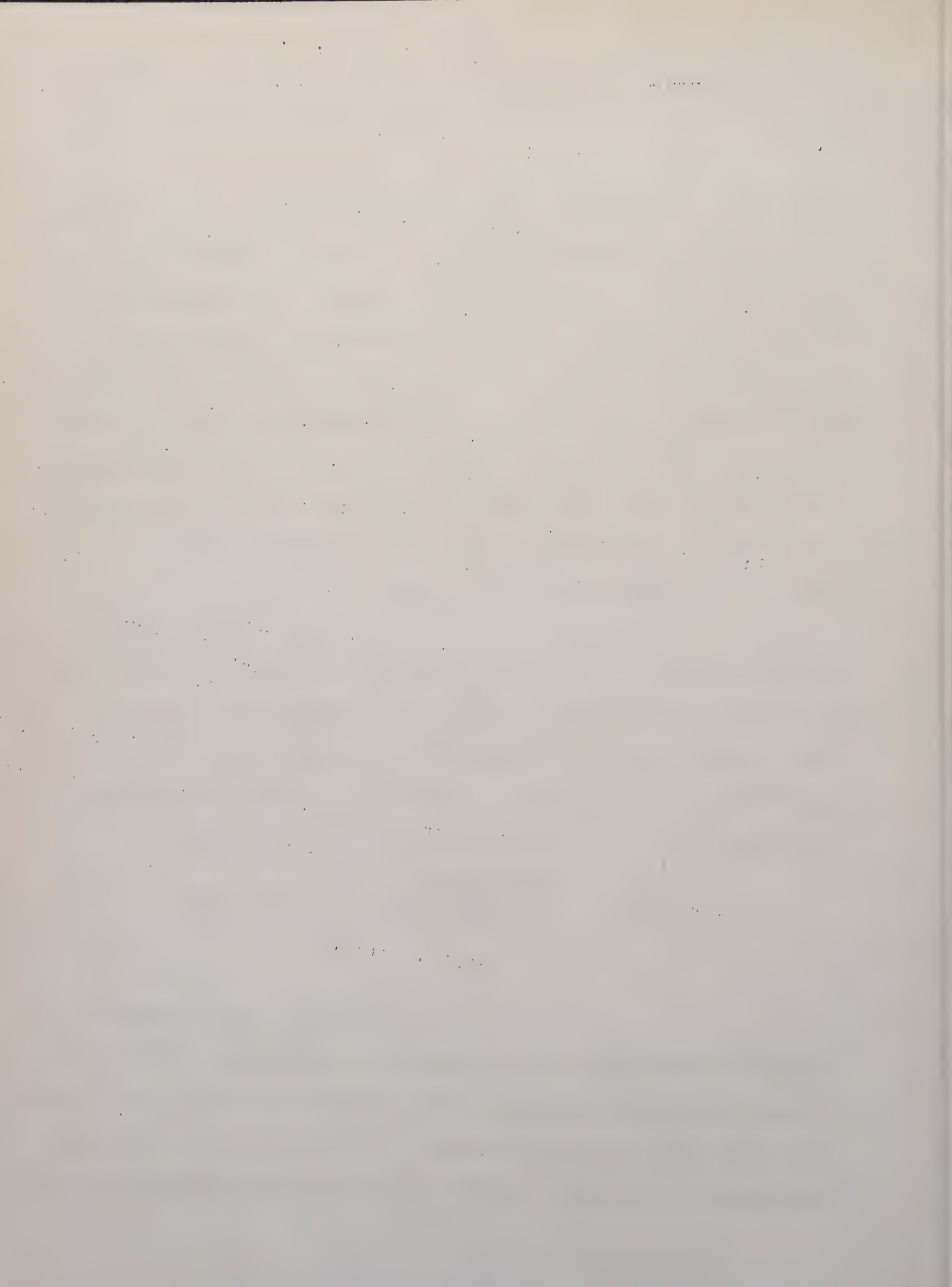
le zinc par l'aluminium améliora considérablement les rendements et la qualité des produits obtenus lors de la synthèse des alcools β acétyléniques. A la suite de ses travaux, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT reprirent la synthèse du diphényl-1,1 butyne-3 ol-1 qu'ils obtinrent à l'état de solide cristallisé avec des rendements de 70 à 80% (9). Le présent travail partiellement publié (22)(23) destiné à obtenir un certain nombre d'alcools β acétyléniques diarylés, généralement mono substitués en para sur l'un des noyaux aromatiques, constitue en quelque sorte le développement et la généralisation de cette dernière synthèse.

Le bromure de propargyle, est transformé en bromure de propargyl-aluminium, au sein de l'éther anhydre d'après la technique indiquée par GAUDEMAR (8). Le réactif ainsi obtenu, utilisé en quantité stoechiométrique ou en léger excès réagit sur les cétones aromatiques, à froid (température inférieure à -5°) en donnant les alcools correspondants I.



I

La réaction étant exothermique, il importe de refroidir pour maintenir la température au-dessous de 10° car la chaleur provoque un brunissement du produit qui s'accompagne d'une diminution du rendement. Les produits de la réaction sont sensibles au milieu acide. Il faut donc également neutraliser



l'extrait étheré, par exemple par de l'ammoniaque, car l'hydrolyse du bromure d'aluminium crée un milieu suffisamment acide pour provoquer des résinifications et une diminution sensible du titre en acétylénique vrai.

Les diaryl-1,1 butyne-3 ol-1 obtenus, généralement bien cristallisés à partir de solutions dans le mélange tétrachlorure de carbone-éther de pétrole, ont été dosés en utilisant les réactions de l'hydrogène acétylénique vrai avec le nitrate d'argent, le benzoate d'argent ou l'iodomercurate de potassium.

Ils sont sensibles à la chaleur qui les fait brunir et résinifier. En solution dans des solvants non oxygénés (benzène, tétrachlorure de carbone, chloroforme....) ils donnent généralement par l'action de l'acide sulfurique concentré des colorations d'halochromie rouges ou orangées.

Le tableau I groupe les résultats obtenus.

Ar	Ar'	F°C	Rdt%	Halochromie
C_6H_5-	C_6H_5-	64	75	Rouge groseille
$pBrC_6H_4-$	C_6H_5-	80	55	Rouge
$pCH_3C_6H_4-$	C_6H_5-	54	58	Orangée
$pCH_3OC_6H_4-$	C_6H_5-	incryst.	76	Orangée
$pNO_2C_6H_5-$	C_6H_5-	78	45	Pas
$C_6H_4-C_6H_4$		103	80	Verte fugace

* Rendement brut déterminé par dosage.

PARTIE EXPERIMENTALE

DIPHENYL-1,1 BUTYNE-3 OL-1



A 1/3 de mole de bromure de propargyle-aluminium préparé selon (8) refroidi au bain glace-sel, on ajoute en $\frac{1}{2}$ heure, goutte à goutte et en agitant 0,5 mole de benzophénone dans 160 cm³ d'éther anhydre. La température est maintenue entre -5 et -10°. Après un repos d'une heure, on hydrolyse à l'eau et on extrait à l'éther. La solution étherée est lavée avec de l'eau légèrement ammoniacale et séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation à sec sous vide, sans chauffage, on recristallise dans 100 cm³ d'éther de pétrole additionné d'un peu de tétrachlorure de carbone.

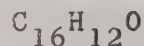
Rendement : 75%

F : 64°

Dérivé mercurique F : 220°

Dosage de l'acétylénique vrai : 98,4%

BIPHENYLENE-1,1 BUTYNE-3 OL-1



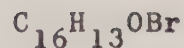
Opération sur 0,1 mole de fluorènone introduite en solution dans le tétrahydrofurane anhydre. Recristallisation dans le mélange tétrachlorure de carbone - cyclohexane.

Rendement : 80%

F : 103°

<u>Analyse</u> :	Calculés	C%	87,27	H%	5,45
	Trouvés		87,00		5,46

p.BROMOPHENYL-1 PHENYL-1 BUTYNE-3 OL-1



Opération sur 0,5 mole de p.bromo-benzophénone introduite en solution dans l'éther anhydre. On opère avec un léger excès de bromure de propargyle-aluminium (10%). Après un repos d'environ une heure, on verse le mélange sur de la glace pilée additionnée d'eau ammoniacale. La solution étherée est extraite, séchée et évaporée sous vide à température ambiante. Reprise par le tétrachlorure et traitée au noir décolorant, elle abandonne par addition d'éther de pétrole des cristaux jaunes très pâles.

Rendement : 54%

F : 80°

Analyse : Dosage de l'acétylénique vrai : 98-100%

Calculés	C%	63,79	H%	4,32
Trouvés		63,72		4,31

p.TOLYL-1 PHENYL-1 BUTYNE-3 OL-1



Opération sur 0,1 mole de p.méthyl benzophénone en solution dans l'éther anhydre à -10°. Cristallisation lente en oursins blancs ou légèrement jaunes. Après décoloration, recristallisation dans le mélange tétrachlorure de carbone-éther de pétrole.

Rendement : 58%

F : 54°

Analyse : Dosage de l'acétylénique vrai 100%

Calculés	C%	86,44	H%	6,78
Trouvés		86,28		6,79

p.METHOXY PHENYL-1 PHENYL-1 BUTYNE-3 OL-1

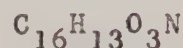


Opération sur 0,5 mole avec un léger excès de bromure de propargyle. La p. méthoxybenzophénone est introduite dans le mélange éther-tétrahydrofuranne 1:1 à -5°. L'opération fournit une huile brune très visqueuse, incristallisable

Rendement brut : 76%

Dosage de l'acétylénique vrai : 98,6%

p.NITROPHENYL-1 PHENYL-1 BUTYNE-3 OL-1



Opération sur 0,5 mole de p.nitrobenzophénone en solution dans le tétrahydrofuranne anhydre, avec un léger excès de bromure de propargyl aluminium. La température est maintenue à -10° et on laisse reposer au moins 12 heures. Lors de la cristallisation on peut récupérer un peu de cétone n'ayant pas réagi. Les cristaux d'alcool initialement bruns sont décolorés par des cristallisations successives dans l'alcool.

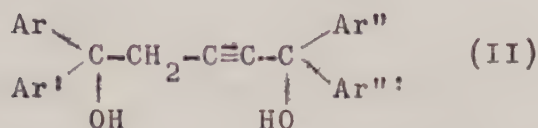
Rendement : 45%

F : 78-79°

Analyse : Dosage de l'acétylénique vrai : 100%

Calculés	C%	71,91	H%	4,87
Trouvés		72,03		5,05

CHAPITRE II

TETRA ARYL-1,1,5,5 PENTYNE-2 DIOLS-1,5.

Divers glycols acétyléniques du type II ont déjà été préparés. Certains ont été obtenus comme produits secondaires dans la réaction de REFORMATZKY du bromure de propargyle (3), d'autres par action du dimagnésien du bromure de propargyle sur les composés carbonylés (8) (21) ou par condensation du butyne-3 ol-1 sur le formaldéhyde (11). On a aussi employé l'alcynylation de cétones aromatiques par le butyne-3 ol-1 (12).

Un certain nombre de glycols tétraarylés du type II avaient été préparés par W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT (9) qui firent réagir le diphenyl-1,1 butyne-3 ol-1 sur les cétones aromatiques substituées. Mais on ne pouvait préparer ainsi que des glycols où $\text{Ar}=\text{Ar}'=\text{C}_6\text{H}_5$.

Pour continuer notre travail, il nous était nécessaire d'obtenir des glycols tels que l'on puisse choisir à volonté la nature des radicaux Ar, Ar', Ar'' et Ar'''. Ceci a été rendu possible par l'utilisation des alcools β acétyléniques diarylés I dont la préparation a fait l'objet du précédent chapitre.

La réaction mise en jeu est la suivante.



(I)

(II)

CHAPTER I

OF THE

REIGN OF

THE

QUEEN

OF

THE

OF

THE

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

OF

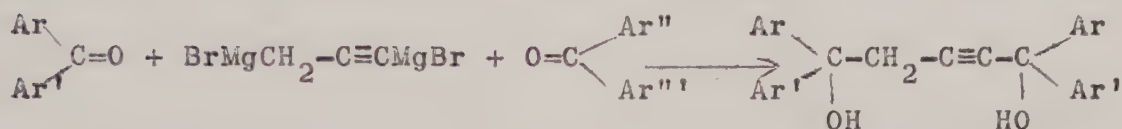
OF

OF

OF

OF

Ce processus d'obtention en deux temps permet d'accéder à des glycols $\alpha\beta'$ acétyléniques substitués par quatre radicaux aromatiques différents grâce aux utilisations successives de deux cétones différentes, alors que le procédé en un temps utilisant le dimagnésien du bromure de propargyle ne peut mettre en jeu qu'une seule cétone et impose $\text{Ar} = \text{Ar}''$ $\text{Ar}' = \text{Ar}'''$ (8)(21)



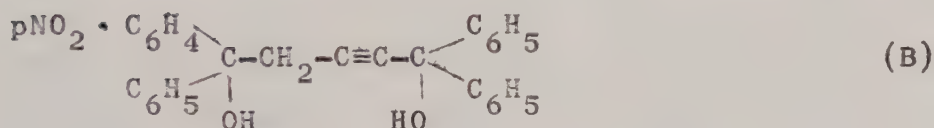
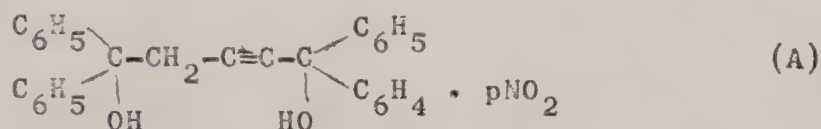
En outre le procédé en deux temps que nous préconisons s'accompagne de rendements élevés. (*)

Nous nous sommes intéressés principalement aux composés triphényl-monoarylés étendant quelquefois notre étude à des composés diphényl-diarylés dans lesquels les deux noyaux aromatiques substitués étaient portés soit par le même carbone, soit par les deux carbones terminaux de la chaîne. Dans tous les cas, nous nous sommes limités aux substitutions en para ce qui nous permettait d'apprécier l'influence des substituants sans avoir à tenir compte de leur encombrement stérique.

Les travaux de mise au point qui avaient été effectués précédemment au laboratoire sur la réaction d'alcynylation (13) nous ont permis d'adopter les conditions opératoires les plus favorables. La réaction de synthèse des glycols $\alpha\beta'$ acétylénique s'effectue dans le tétrahydrofurane anhydre en présence de potasse anhydre; elle dure environ deux heures.

Les glycols II sont des produits solides, présentant quelquefois des retards notables à la cristal-

-lisation et une tendance à la solvatation. Leur aptitude à la cristallisation est d'ailleurs liée à la nature et à la position des substituants des noyaux aromatiques. Ainsi, nous avons pu constater que les groupes nitro portés par les noyaux situés du côté de l'hydroxyle en α de la triple liaison (A) favorisent les cristallisations, alors qu'ils les retardent s'ils sont à l'autre extrémité (B). Les groupements méthoxylés, quelle que soit leur position font que les glycols se présentent sous forme d'huiles ambrées incristallisables.

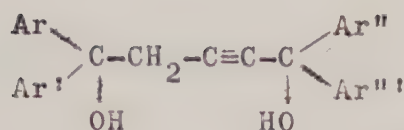


Les glycols $\alpha\beta$ acétyléniques tétraarylés donnent dans des solvants comme le benzène, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme sous l'action de l'acide sulfurique concentré des colorations d'halochromie variant du vert au bleu, évoluant quelquefois vers des teintes rougeâtres par suite, comme nous le verrons plus loin, de leur transformation en cétones diéthyléniques.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau II.

(*) - Une préparation du tétraphényl-1,1,5,5 pentyne-2 diol-1,5 a été décrite par BOELMANN et ses collaborateurs (24) sans se référer à nos travaux antérieurement publiés sur ce sujet.

TABLEAU II



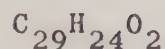
Ar	Ar'	Ar''	Ar'''	Rdt%	F°C	Halochromie
C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	96	121	Blèu-vert
C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	pClC ₆ H ₄ -	70	103	Vert
C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	pBrC ₆ H ₄ -	65	115	Vert
C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	pNO ₂ C ₆ H ₄ -	65	145	Vert très fugace
C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	pOCH ₃ C ₆ H ₄ -	*		incryst. Vert émeraude.
C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	C ₁₀ H ₇ -	*		incryst.
C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄		93	122	
C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	pBrC ₆ H ₄ -	pBrC ₆ H ₄ -	93	122	
C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	pOCH ₃ C ₆ H ₄ -	pOCH ₃ C ₆ H ₄ -	*		incryst.
pBrC ₆ H ₄	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	52	96	** Vert
pBrC ₆ H ₄	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	pCH ₃ C ₆ H ₄ -	35	115	***
pBrC ₆ H ₄	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	pNO ₂ C ₆ H ₄ -	52	133	Vert
pNO ₂ C ₆ H ₄ -	-C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	75	114	Vert
pNO ₂ C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	pBrC ₆ H ₄ -	40	157	Vert
pOCH ₃ C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	*		incryst. Vert
C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	97	164	
C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄		C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄		*		incryst.

* Utilisé à l'état brut pour la transformation en cétone

**

** Fusion peu nette, correspondant à une desolvatation sans recristallisation.

*** Analyse approchée, mais donne la cétone correspondante dans de bonnes conditions.

PARTIE EXPERIMENTALETETRAPHENYL-1,1,5,5 PENTYNE-2 DIOL-1,5

Opération sur 0,05 mole: 11,1 g. de diphényl-1,1 butyne-3 ol-1 en solution dans le tétrahydrofuranne sont ajoutés sous agitation à une suspension de 30 g. de potasse anhydre préparée selon (14) dans 30 cm³ de tétrahydrofuranne anhydre. La formation de l'alcoolate de potassium soluble dans le milieu se traduit par une élévation de température d'environ 15°. On ramène le milieu réactionnel à température ambiante par un bain d'eau et on ajoute 0,05 mole, soit 9,1 g, de benzophénone en solution dans le tétrahydrofuranne anhydre. La température s'élève à nouveau de 10 à 15°; on laisse alors sous agitation pendant environ deux heures. On hydrolyse par de la glace ajoutée peu à peu en agitant. La solution, assez trouble, obtenue par addition d'eau se sépare en deux couches. On peut faciliter la décantation en ajoutant avec précautions de petits morceaux de carboglace. La couche organique est décantée. La phase aqueuse est lavée deux fois par 30 cm³ d'éther que l'on joint à la phase organique. Celle-ci est séchée sur sulfate de sodium, puis évaporée sous vide. On obtient une huile visqueuse, jaune ambrée qui cristallise en un produit blanc que l'on recristallise dans un mélange tétrachlorure de carbone-éther de pétrole.

Rendement : 96%

F : 121°

<u>Analyse</u> :	Calculés	C%	86,17	H%	5,94
	Trouvés		85,77		5,92

p.CHLOROPHENYL-1 TRIPHENYL-1,5,5, PENTYNE-2 DIOL-1,5 $C_{29}H_{23}O_2Cl$

Opération sur 0,01 mole : 2,22 g.

de diphényl-1,1 butyne-3 ol-1 dans 5 cm³ de tétrahydrofuranne,
5 g. de potasse anhydre dans 8 cm³ de tétrahydrofuranne, 2,17 g.
de p.chlorobenzophénone. On laisse reposer une heure. Cristallisa-
tion spontanée en cristaux blancs. Recristallisation dans un
mélange tétrachlorure de carbone-éther de pétrole.

Rendement : 70%

F : 102-104°

<u>Analyse</u> :	Calculés	C%	79,36	H%	5,25
	Trouvés		79,20		5,21

p. BROMOPHENYL-1 TRIPHENYL-1,5,5 PENTYNE-2 DIOL-1,5 $C_{29}H_{23}O_2Br$

Opération sur 0,05 mole : 11,1 g. de
diphényl-1,1 butyne-3 ol-1 30 g. de potasse anhydre, 50 cm³ de
tétrahydrofuranne anhydre, 13,05 g. de p.bromobenzophénone. Repos
durant une heure. Recristallisation dans le mélange tétrachlorure
de carbone-éther de pétrole.

Rendement : 65%

F : un peu pâteuse à 115°

<u>Analyse</u> :	Calculés	C%	72,04	H%	4,76
	Trouvés		72,14		5,07

p.NITROPHENYL-1 TRIPHENYL-1,5,5 PENTYNE-2 DIOL-1,5 $C_{29}H_{23}O_4N$

Opération sur 0,05 mole : 11,1 g. de
diphényl-1,1 butyne-3 ol-1, 30 g. de potasse anhydre, 50 cm³ de
tétrahydrofuranne anhydre. L'addition de 11,35 g. de p.nitroben-
zophénone colore le milieu en vert, puis en brun foncé. Fortes
élevations de température. Repos $\frac{1}{2}$ heure. Après extraction, séchage
et évacuation du solvant, prise en masse brune du produit que
l'on redissout dans le tétrachlorure à chaud. Le produit cristal-
lise beige par refroidissement. Halochromie verte très fugace.

évoluant vers le rouge violacé.

Rendement : 65%

F : 145°

<u>Analyse</u> :	Calculés	C%	77,50	H%	5,12	N%	3,12
	Trouvés		77,24		5,29		3,30

p.METHOXYPHENYL-1 TRIPHENYL-1,5,5 PENTYNE-2 DIOL-1,5 $C_{30}H_{26}O_3$

Opération sur 0,02 mole : 4,44 g. de diphényl-1,1 butyne-3 ol-1, 12 g. de potasse anhydre, 20 cm³ de tétrahydrofurane anhydre, 4,24g. de p. méthoxybenzophénone.

La salification de l'alcool provoque une élévation de température d'environ 10°, alors que l'introduction de la cétone ne produit pas d'effet thermique sensible; laissé reposer 12 heures. Le composé ne cristallise pas.

BIPHENYLENE-1,1 DIPHENYL-5,5 PENTYNE-2 DIOL-1,5 $C_{29}H_{22}O_2$

Opération sur 0,001 mole de diphényl-1,1 butyne-3 ol-1 et 0,001 mole de fluorénone, en présence de 0,6 g de potasse anhydre. Recristallisation dans 10 cm³ de mélange tétrachlorure de carbone-cyclohexane.

Rendement : 93%

F : 122°.

<u>Analyse</u> :	Calculés	C%	86,57	H%	5,47
	Trouvés		86,28		5,55

DI p.BROMOPHENYL-1,1 DIPHENYL-5,5 PENTYNE-2 DIOL-1,5 $C_{29}H_{22}Br_2O_2$

Opération sur 0,002 mole (4,44 g.) de diphényl-1,1 butyne-3 ol-1 et 0,02 mole (6,8 g.) de di p.bromobenzo phénone, en présence de 1,2 g. de potasse sèche. Recristallisation dans le mélange tétrachlorure de carbone-cyclohexane 1:2.

Rendement : 93%

F : 122°

<u>Analyse</u> :	Calculés	C%	61,94	H%	3,92	Br%	28,45
	Trouvés		61,69		4,00		28,55

p.BROMOPHENYL-5 TRIPHENYL-1,1,5 PENTYNE-2 DIOL-1,5 $C_{29}H_{23}O_2Br$

Opération sur 0,01 mole (3,01g) de

p.bromophényl-1 phényl-1 butyne-3 ol-1 et 0,01 mole de benzophénone (1,82g) dans 10 cm³ de tétrahydrofurane anhydre, en présence de 6 g. de potasse sèche. Laisseé reposer 2 heures. Recristallisé dans un mélange tétrachlorure de carbone-éther de pétrole. Le produit cristallise solvaté. Il fond d'une façon imprécise vers 96° et ne peut être désolvaté qu'au dessus de son point de fusion, après quoi il reste surfondu.

Rendement : 52% en produit solvaté

<u>Analyse</u> :	Calculés	C%	72,05	H%	4,76	Br%	16,56
	Trouvés		71,47		4,82		16,99

p. TOLYL-1 p.BROMOPHENYL-5 DIPHENYL-1,5 PENTYNE-2 DIOL-1,5

$C_{30}H_{25}O_2Br$

Opération sur 0,01 mole : 3,01 g. de

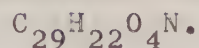
p. bromophényl-1 phényl-1 butyne-3 ol-1, 6 g. de potasse sèche, 10 cm³ de tétrahydrofurane anhydre et 1,96 g. de p.tolylbenzophénone. Laisseé reposer 2 heures; précipitation par l'éther de pétrole. Recristallisé dans l'alcool aqueux.

Rendement : 35%

F : 115°

Ce glycol n'a jamais donné qu'une analyse approchée, mais se transforme en une cétone dont les caractéristiques sont correctes.

p. BROMOPHENYL-5 p.NITROPHENYL-1 DIPHENYL-1,5 PENTYNE-2 DIOL-1,5



Opération sur 0,01 mole : 3,01 g. de p. bromophényl-1-1 phényl-1 butyne-3 ol-1, 6 g. de potasse anhydre, 10 cm³ de tétrahydrofuranne, 2,27 g. de p.nitrobenzophénone dans 5 cm³ de tétrahydrofuranne. Effets thermiques appréciables. Laisseé reposer 2 heures. Cristallisation dans le mélange tétrachlorure de carbone-éther de pétrole. On obtient des cristaux jaunes crème qui brunissent à la lumière.

Rendement : 52%

F : 133°

<u>Analyse</u> :	Calculés	C%	65,91	H%	4,17
	Trouvés		65,77		4,15

p.NITROPHENYL-5 TRIPHENYL-1,1,5 PENTYNE-2 DIOL-1,5 $C_{29}H_{23}O_4N$

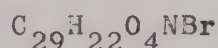
Opération sur 0,01 mole : 2,67 g de p.nitrophényl-1 phényl-1 butyne-3 ol-1, 10 cm³ de tétrahydrofuranne anhydre, 6 g. de potasse sèche et 1,82 g. de benzophénone. Premier effet thermique de 10°, second très faible. Laisseé reposer 2 heures. Le glycol obtenu sous forme surfondue cristallise très lentement seul mais rapidement par amorçage. Recristallisation dans le mélange tétrachlorure de carbone-éther de pétrole.

Rendement 75%

F : 114°

<u>Analyse</u>	Calculés	N%	3,13
	Trouvés		3,20

p.NITROPHENYL-5 p.BROMOPHENYL-1 DIPHENYL-1,5 PENTYNE-2 DIOL-1,5



Opération sur 0,01 mole : 2,67 g. de p. nitrophényl-1 phényl-1 butyne-3 ol-1, 10 cm³ de tétrahydro-

furanne anhydre, 6 g. de potasse sèche et 2,61 g. de p.bromobenzophénone. Laissé reposer 2 heures. Le glycol ne cristallise que difficilement et à la longue.

Rendement : 40% F : 157°

<u>Analyse</u> :	Calculés	C% 65,91	H% 4,16	N% 2,65	Br% 15,16
	Trouvés	65,64	4,40	2,53	15,84

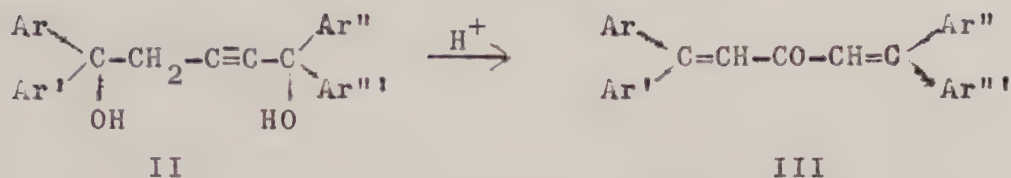
BIPHENYLENE-5.5 DIPHENYL-1,1 PENTYNE-2 DIOL-1,5 $C_{29}H_{22}O_2$

Opération sur 0,01 mole de biphénylène-1,1 butyne-3 ol-1 (2,20 g) et 0,01 mole de benzophénone 1,82 g.. Repos pendant 2 heures. Recristallisation dans le mélange tétrachlorure de carbone-éther de pétrole

Rendement : 52% Fusion vers 96° puis Resolidification et fusion définitive à 164°

<u>Analyse</u> :	Calculés	C% 86,57	H% 5,47
	Trouvés	86,34	5,37

- Transformation des glycols $\alpha\beta'$ acétyléniques tétraarylés II.



Cette réaction, décrite et appliquée par les auteurs précédents s'effectue en milieu acide et met en jeu deux réactions : une deshydratation de l'hydroxyle en position β' par rapport à la triple liaison et une transposition du type MEYER et SCHUSTER (17) (18) (19) de celui en position α .(*).

Cette méthode, que nous avons étudiée et développée ici présente l'avantage de fournir, à partir des glycols dissymétriques obtenus comme il a été dit précédemment, des cétones portant quatre radicaux aromatiques dont on peut déterminer a priori la nature et la position. Elle a donc un caractère très général.

(*)

Une publication de R. KUHN et .

H. FISCHER (21) postérieure à nos communications (22)(23) traite de la préparation de la tétraphényl pentadiènone (III) en se référant à un principe donné par J. JAHN dans une thèse non publiée.

1°/ - ETUDE DES FACTEURS DE LA REACTION.

Dans le but de déterminer les conditions opératoires les plus favorables, il nous a paru intéressant d'étudier systématiquement l'influence sur la vitesse de la réaction des divers facteurs de celle-ci, c'est-à-dire, la nature du solvant utilisé, la nature et la proportion de l'acide mis en jeu,

la nature et la position des substituants portés par les noyaux aromatiques.

A/ - INFLUENCE DU SOLVANT

Il nous est apparu très rapidement que le solvant réactionnel avait une influence très importante sur le déroulement de la réaction. Celle-ci mettant en jeu une deshydratation et une transposition anionotropique, il était prévisible qu'elle se ferait d'autant mieux que le solvant serait moins basique. Nous avons en effet pu constater que les solvants à caractère basique tels que l'alcool, le tétrahydrofurane diminuent considérablement la vitesse de la réaction. Celle-ci, par contre s'effectue bien dans des solvants qui sont des bases de Lewis plus faibles (éther, dioxanne....). L'acide acétique par contre provoque des résinifications partielles.

Nous avons tiré parti des comportements respectifs des divers solvants lors de l'étude cinétique de la réaction. Celle-ci, dans un bon solvant réactionnel, était en général trop rapide pour que l'on puisse discerner l'influence des autres facteurs. Nous avons donc ajouté au dioxanne une quantité importante de tétrahydrofurane ce qui, en freinant considérablement la réaction, a permis de mettre plus nettement en évidence l'influence des substituants d'une part, de l'acide utilisé d'autre part. Pour évaluer le rendement en fonction du temps, il nous a suffi d'introduire dans le milieu réactionnel de l'eau ou de l'alcool ce qui arrête instantanément la transformation.

B/ - NATURE ET PROPORTION DE L'ACIDE.

Les hydracides halogénés ne fournissent pas de réaction, tout au moins dans nos conditions. L'acide acétique, comme nous l'avons dit donne une transformation lente et qui s'accompagne de résinifications importantes. L'agent le plus efficace et le plus pratique s'est avéré être l'acide sulfurique concentré. La vitesse de la réaction croît régulièrement en fonction de la concentration en acide. En doublant celle-ci, on divise sensiblement par trois le temps de réaction totale.

Les résultats concernant l'influence du milieu réactionnel peuvent être illustrés par le tableau ci-dessous, relatif à la transformation du tétraphényl-1,1,5,5 pentyne-2 diol-1,5.

SOLVANT (**)		ACIDE	TEMPS DE REACTION
Dioxanne(*)	Tétrahydrofuranne (*)	SO ₄ H ₂ conc. (*)	en minutes à 20°
10	10	1	180
10	1	1	5
10	1	0,5	15
10	10	2	60

(*) Proportions en volume

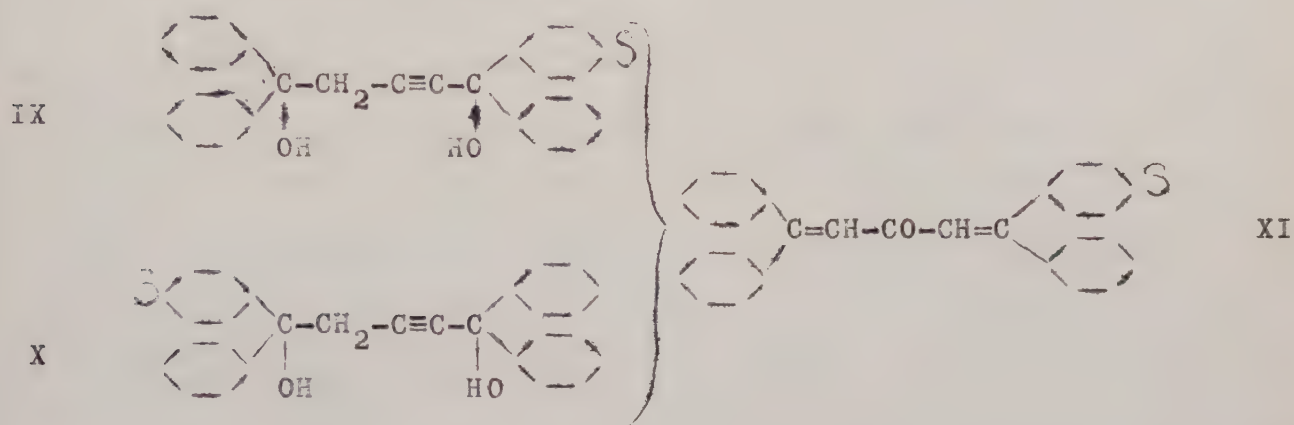
(**) Solvant utilisé dans la proportion de 2 litres par mole

(***) La réaction était considérée comme totale lorsque le rendement en produit cristallisé, essoré et séché atteignait 95% pour tenir compte de la solubilité de la cétone dans le milieu réactionnel.

Nous avons d'autre part constaté qu'une élévation de la température ambiante accélère la formation de la cétone (courbe 2 sur la figure I).

C/ - NATURE ET POSITION DES SUBSTITUANTS.

La même cétone XI peut être obtenue indifféremment à partir de deux glycols IX et X. Le substituant S est porté par un noyau aromatique situé soit du côté de l'hydroxyle en α par rapport à la triple liaison (IX), soit du côté de l'hydroxyle en β' (X).



Les substituants que nous avons considérés ici sont : Cl, Br, NO₂, CH₃ et OCH₃ en nous limitant au cas où ils sont en para. Nous avons pu apprécier leur influence propre, par comparaison de la vitesse de transformation d'un glycol monosubstitué avec celle du glycol portant quatre noyaux phényle, et l'influence de leur position en comparant deux glycols des types IX et X conduisant à la même cétone XI.

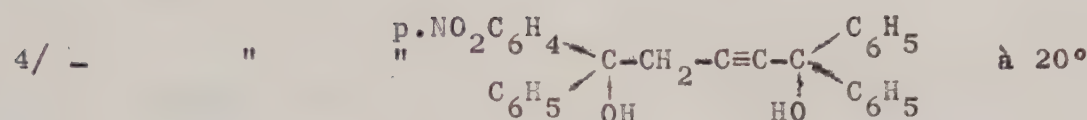
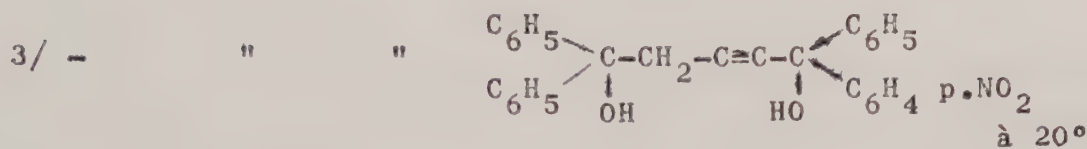
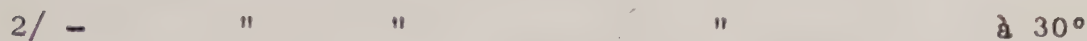
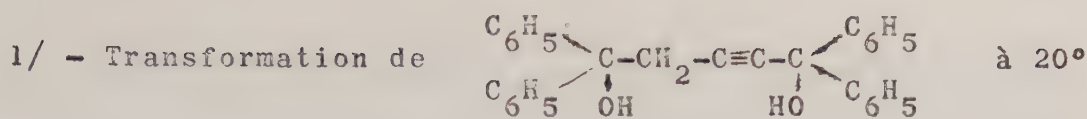
Pour pouvoir discerner plus nettement l'influence des substituants, nous avons uniformément freiné la réaction, comme il a été dit plus haut, en introduisant dans le mélange réactionnel des quantités de tétrahydrofuranne plus importantes que celles utilisées lors de la préparation. Le mélange dioxanne-tétrahydrofuranne-acide sulfurique employé ici titrait 10:10:1 en volume. Les glycols y ont été traités à la concentration

d' $\frac{1}{2}$ mole par litre de solvant, la température ambiante étant de 20°. Les rendements ont été évalués par arrêt de la réaction à l'alcool aqueux, essorage et pesée des cristaux obtenus, compte tenu comme il a été dit précédemment de la solubilité de la cétone.

Dans certains cas ($S=OCH_3$ par exemple) la rapidité de la réaction et la difficulté des cristallisations nous ont obligé à nous contenter d'une appréciation basée sur les colorations d'halochromie. La coloration rouge donnée en général par les cétones, en solution dans des solvants comme le benzène, le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone, en présence d'acide sulfurique concentré, est en effet souillée de bleu ou de vert s'il reste une petite quantité de glycol. Ceci, sans nous fournir de renseignements quantitatifs en cours de réaction, nous a toutefois permis d'apprécier le temps de réaction totale.

Les résultats que nous avons obtenus sont illustrés par les courbes ci-dessous.

En comparant les résultats obtenus pour les cétones triphényl monoarylées avec ceux de la tétraphényl pentadiènone, nous avons constaté que seuls les substituants à effets électroniques prononcés modifiaient sensiblement la vitesse de la réaction. Ce résultat était d'ailleurs prévisible car la réaction mettant en jeu une transposition anionotropique et une deshydratation, sa vitesse devait être sensible à la présence de groupements à effet + E ou - E fort. Ainsi pour $S=Cl, Br, CH_3$ les variations sont peu importantes. Par contre le groupe NO_2 dont l'effet électronique est fortement négatif freine considérablement



5/ - Evaluation pour $\text{S}=\text{p}\cdot\text{OCH}_3$

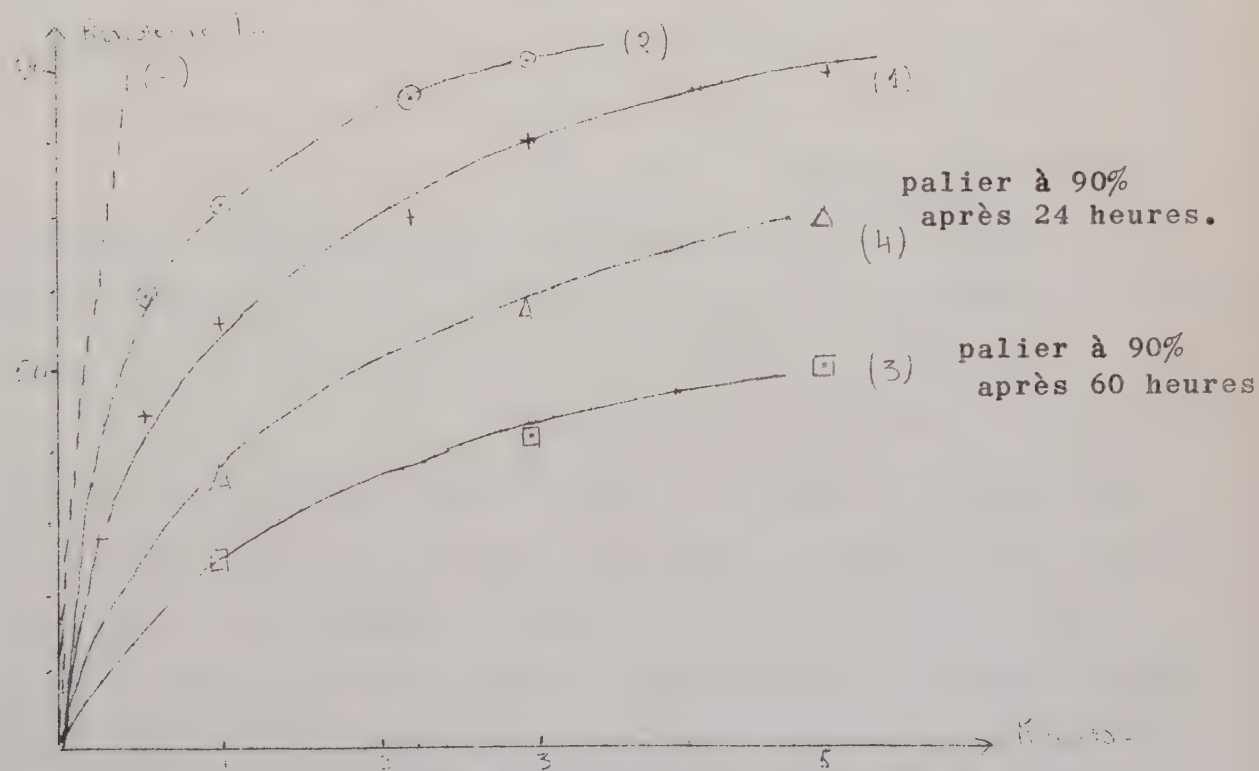


Fig. I - Influence des substituents et de la température sur la vitesse de la réaction.

la réaction, et ceci davantage en position α (glycol IX, courbe 3) qu'en position β' (glycol X courbe 4). Le groupement méthoxy, à effet électronique très positif accélère la réaction quelle que soit sa position et ceci dans une mesure telle qu'il ne nous a pas été possible de suivre quantitativement la réaction. Nous avons seulement noté le temps de réaction totale indiquée par la coloration rouge franc de l'halochromie de la cétone.

2°/ - PREPARATIONS.

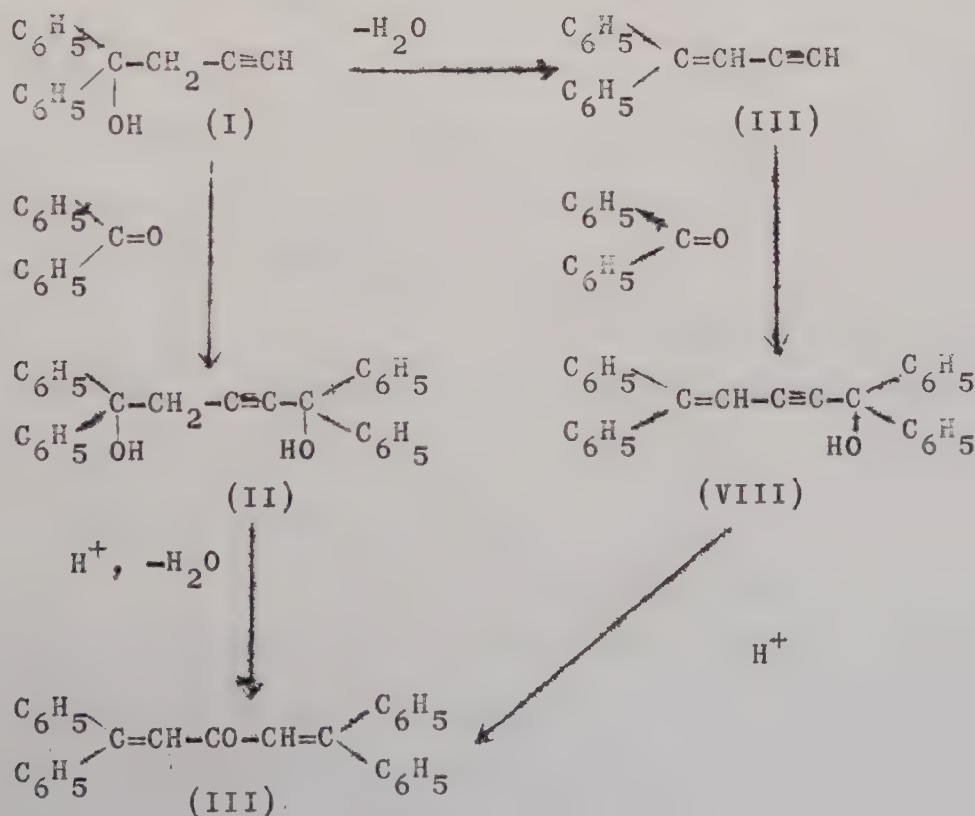
Les diverses cétones dont la liste est donnée par le tableau III (p.28) ont été préparées en dissolvant le glycol correspondant dans la proportion de 0,5 mole par litre dans un mélange dioxanne-tétrahydrofuranne-acide sulfurique 10:1:1 en volume. Dans ces conditions la réaction s'effectue à température ambiante en un temps qui, souvent très court, ne dépasse généralement pas deux heures. La cétone précipite par addition d'alcool.

Il nous a paru intéressant de mettre en évidence les deux réactions qui constituent la transformation des glycols II en cétones III. Utilisant une autre voie d'accès, nous avons pu distinguer la deshydratation et la transposition en les effectuant à deux stades différents de la synthèse. Nous avons limité cette étude au cas des composés tétraphénylés (voir page 28).

La deshydratation a été effectuée sur l'alcool β acétylénique diarylé I. Cette opération ne pouvant

TABLEAU III

Ar	Ar'	Ar''	Ar'''	Rdt%	F	Halochromic
C_6H_5-	C_6H_5-	C_6H_5-	C_6H_5-	95	154°	rouge
C_6H_5-	C_6H_5-	C_6H_5-	p.Cl C_6H_4-	74	155°	rouge
C_6H_5-	C_6H_5-	C_6H_5-	p.Br C_6H_4-	95	157°	rouge
C_6H_5-	C_6H_5-	C_6H_5-	p.NO ₂ C_6H_4-	88	192°	écarlate.
C_6H_5-	C_6H_5-	C_6H_5-	p.OCH ₃ C_6H_4-	62	133°	groseille
C_6H_5-	C_6H_5-	C_6H_5-	$C_{10}H_7-$	75	117°	rouge-violet
C_6H_5-	C_6H_5-	$C_6H_4 - C_6H_4$		79	174°	violet
C_6H_5-	C_6H_5-	p.Br C_6H_4-	p.Br C_6H_5-	95	160°	rouge
C_6H_5-	C_6H_5-	p.OCH ₃ C_6H_4-	p.OCH ₃ C_6H_4-	17	144°	violet
p.Br C_6H_4-	C_6H_5-	C_6H_5-	C_6H_5-	87	157°	rouge
p.Br C_6H_4-	C_6H_5-	C_6H_5-	p.CH ₃ C_6H_4-	80	171°	pourpre
p.NO ₂ C_6H_4-	C_6H_5-	C_6H_5-	C_6H_5-	68	192°	écarlate
p.OCH ₃ C_6H_4-	C_6H_5-	C_6H_5-	C_6H_5-	60	133°	groseille
$C_6H_4-C_6H_4$		C_6H_5-	C_6H_5-	96	174°	violet
$C_6H_4-C_6H_4$		$C_6H_4 - C_6H_4$		65	242°	violet



être réalisée en milieu acide qui risquerait de provoquer une altération de la triple liaison, nous avons cherché à utiliser le p.toluène sulfochlorure dans la pyridine méthode décrite par EGLINGTON et WHITING (10) pour les alcools aliphatiques. Mais la réaction dans le cas qui nous intéressait n'a jamais donné de résultats satisfaisants : il semble que le tosylate ne se forme pas pour des raisons d'encombrement stérique.

La chloruration de l'alcool par le trichlorure de phosphore dans le benzène, le chloroforme ou l'éther de pétrole conduit à un mélange de dérivés chlorés qui n'a pas été fractionné. L'atome de chlore, dans les divers composés chlorés présents dans le mélange brut n'a pas la même mobilité. En effet la deshydrohalogénéation du mélange par la potasse en suspension dans le tétrahydrofuranne ne s'effectue que partiellement. On obtient ainsi l'ényne VII avec un rendement d'environ 40%. Le résidu est un dérivé chloré, renfermant un atome de chlore par molécule qui ne peut être deshydrohalogéné que par l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide.

Le rendement dans ces conditions peut être élevé à 75% mais la présence en traces du dérivé chloré entraîne une altération rapide du produit, qui rougit et résinifie au cours du temps.

Une autre méthode a été utilisée qui fournit l'ényne VII très propre et susceptible d'une bonne conservation. Elle consiste à former transitoirement l'acétate par action de l'anhydride acétique dans l'éther, puis à traiter cet

ester brut par la potasse sèche. Le rendement n'est que de 17% mais on récupère environ 75% de l'alcool de départ.

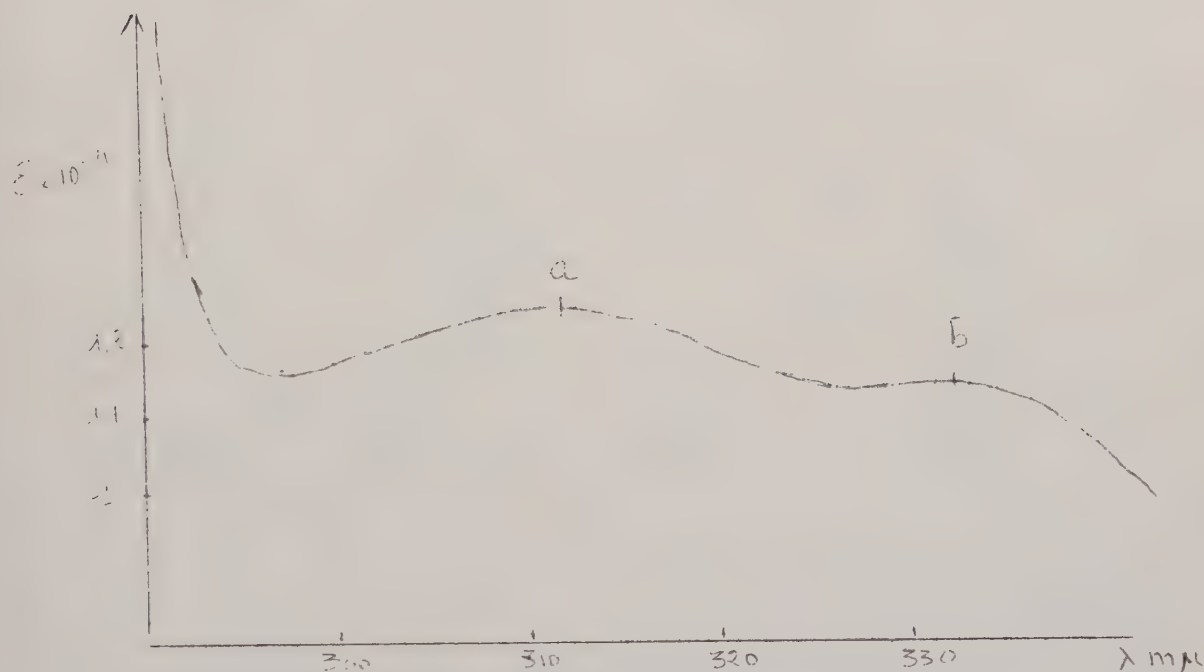
Le diphényl-1,1 butène-1 yne-3 VII ainsi obtenu nous a permis de synthétiser le tétraphényl-1,1,5,5 pentène-4 yne-2 ol-1 VIII par une réaction d'alcynylation identique à celle décrite pour les diaryl-1,1 butyne-3 ol-1 (1) et qui s'effectue dans des conditions analogues. Les rendements sont du même ordre (95%).

L'énynol VIII devait nous permettre d'accéder aux cétones III par une réaction de transposition du type MEYER et SCHUSTER. Nous avons en effet constaté que l'énynol VIII et le glycol II qui présentent une sorte de similitude potentielle, traités de la même façon, fournissent la même cétone III avec un rendement identique.

Les tétraphényl pentadiénones se présentent sous l'aspect de produits jaune clair, généralement bien cristallisés. Elles donnent dans les solvants convenables (chloroforme, tétrachlorure de carbone, benzène, toluène) en présence d'acide sulfurique concentré des réactions d'halochromie rouges ou orangées, quelquefois violacées.

Le spectre de ces cétones présente deux bandes d'absorption assez larges, localisées vers 310 et 340 $m\mu$. Une troisième bande dans la région des 270 $m\mu$ apparaît quelquefois.

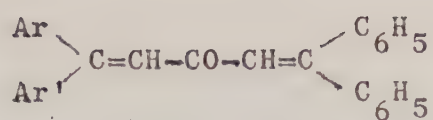
Nous avons reproduit ci-dessous la courbe relative à l'absorption de la tétraphényl-1,1,5,5 penta-diène-1,4 one-3.



Cuves 1 cm. - Concentration 0,76 mg pour 20 cm³ CHCl₃

$D = \log \frac{I_0}{I}$	=	1,21	(a)	1,1	(b)
λ_m	=	310 m		332 m	
$E = \frac{1}{C \cdot e} D$	=	1,23		1,12	

La présence de substituants S (voir formule XI) provoque un effet bathochrome sensible surtout sur la bande b. Les bandes s'élargissent et la bande a peut même disparaître, par exemple pour S= p.OCH₃. Le tableau ci-dessous résume les déterminations effectuées.



Ar	Ar'		$\lambda_{\text{max.}}$	m
C_6H_5-	C_6H_5-		310	332
C_6H_5-	pCl C_6H_4-		313	345
C_6H_5-	pBr C_6H_4-		313	345
C_6H_5-	pCH ₃ C_6H_4-	233	305	350
C_6H_5-	pNO ₂ C_6H_4-	273	315	340
C_6H_5-	pOCH ₃ C_6H_4-			352
pBr C_6H_4-	pBr C_6H_4-		305	345
	C_6H_4- C_6H_4	270		370
pOCH ₃ C_6H_4-	pOCH ₃ C_6H_4-	259		354.

PARTIE EXPERIMENTALE

Diphenyl-1,1 butène-1 yne-3 (VII) C₁₆H₁₂

1/ - par le trichlorure de phosphore.

Opération sur 0,1 mole de diphényl-1,1 butyne-3 ol-1 (22,2 g.) dans 20 cm³ d'éther et 20 cm³ d'éther de pétrole contenant 4,5 cm³ de trichlorure de phosphore. La réaction est amorcée par addition d'un cm³ de solution 2N d'acide sulfurique dans le dioxanne. On agite et on maintient à ébullition durant 1/4 d'heure. On décante la solution et on la verse goutte à goutte dans 15 grammes de potasse commerciale pulvérisée, en suspension dans 20 cm³ d'éther, en refroidissant et en agitant; on ajoute encore 10 g. de potasse en 3 fois. Repos une heure - Hydrolyse à la glace et décantation. Le résidu obtenu par évaporation est chromatographié sur quelques grammes d'alumine dans l'éther de pétrole. Le produit est filtré et lavé à l'éther de pétrole froid. On obtient ainsi 8,6 g. de produit fondant vers 60°. La solution mère est évaporée à sec et reprise par le tétrahydrofuranne, on traite cette solution par l'amidure de sodium formé à partir de 3 g. de sodium et 50 cm³ d'ammoniac liquide. On récupère ainsi 6,7 g. de produit - Rendement total 75%. Recristallisé dans l'éther de pétrole F = 62°.

Remarque : Après la première cristallisation d'ényne, on peut précipiter la partie restant en solution par l'iodomercure de potassium. L'éther de pétrole refroidi à -70° laisse alors déposer environ 7 grammes d'un dérivé chloré contenant 1 atome de chlore.

par mole mais qui ne se deshydrohalogène pas par la potasse à ébullition du tétrahydrofuranne. Il ne peut être déchloré que par l'amidure comme il a été décrit et fournit alors l'ényne et les résines.

2/ - Par l'acétate.

On le forme par action de l'anhydride acétique (2 moles par mole d'alcool) et de la potasse sèche (4 moles par mole) dans l'éther (1 litre par mole) la température étant maintenue au-dessous de 10°. L'acétate, non isolé est traité par 4 mole de potasse sèche par mole. La masse obtenue est extraite 75% de l'alcool est récupéré par dissolution de l'ényne dans l'éther de pétrole et filtration. L'ényne cristallise par évaporation du solvant.

Rendement 17%

F = 62°

<u>Analyse</u> :	Calculés C%	94,11	H%	5,88
	Trouvés	93,92		6,17

Tétraphényl-1,1,5,5 pentène-4 yne-2 ol-1 (VIII) $C_{29}H_{22}O$

Opération sur 0,001 mole - 0,2 g de diphényl-1,1 butène-1 yne-3 dans 5 cm³ de tétrahydrofuranne, 0,18 g. de benzophénone 0,3 g. de potasse sèche. L'effet thermique est d'environ 15-20°. On laisse sous agitation une demi-heure et on hydrolyse par de l'eau glacée. Le produit cristallise spontanément. Il est lavé à l'eau puis à l'éther de pétrole. Recristallisé dans le cyclohexane.

Rendement 95%

F = 100°

<u>Analyse</u> :	Calculés	C%	90,16	H%	5,70
	Trouvés		89,88		5,93

Tétraphényl-1,1,5,5 pentadiène-1,4 one-3 $C_{29}H_{22}O$

1/ - Opération sur 0,025 mole. On dissout 10,1 g. de tétraphényl-1,1,5,5 pentyne-2 diol-1,5 dans 50 cm³ d'un mélange dioxanne, tétrahydrofuranne, acide sulfurique concentré 10:1:1 (en volume) en agitant. La solution s'échauffe et devient instantanément brune. On laisse reposer $\frac{1}{2}$ heure et on précipite la cétone par addition de 50 cm³ d'alcool à 80% puis de quelques gouttes d'eau. Rendement 95%.

2/ - A partir du tétraphényl-1,1,5,5 pentène-4 yne-2 ol-1 (VIII). Opération sur 0,01 mole (3,86 g.) de pentène-ynol VIII dans 20 cm³ de mélange dioxanne-tétrahydrofuranne-acide sulfurique concentré 10:1:1 en volume - Traitement identique au précédent - Rendement 96%. Recristallisation dans l'alcool ou dans le mélange cyclohexane-chloroforme F = 155°

<u>Analyse</u> :	Calculés	C%	90,17	H%	5,69
	Trouvés		90,38		5,64

Triphényl-1,1,5 p.chlorophényl-5 pentadiène-1,4 one-3 $C_{29}H_{21}OCl$

Opération sur 0,01 mole, c'est à dire 4,38 g. du glycol correspondant dans 20 cm³ du mélange réactionnel. Repos pendant 1 heure - Recristallisation dans l'alcool additionné d'un peu de chloroforme. Rendement 74% F = 155°

<u>Analyse</u> :	Calculés	C%	82,75	H%	4,99
	Trouvés		82,90		5,16

Triphényl-1,1,5 p.bromophényl-5 pentadiène-1,4 one-3 $C_{29}H_{21}OBr$

1/ - à partir du p.bromophényl-1 triphényl-1,5,5 pentyne-2 diol-1,5. Opération sur 0,01 mole : 4,83 g. de glycol dans 20 cm³ de solvant. Repos 1 heure. Recristallisation dans le mélange

Rendement : 80%.

2/ - à partir du p.bromophényl-5 triphényl-1,1,5 pentyne-2 diol-1,5

Opération sur 0,01 mole, mêmes conditions que ci-dessus.

Repos une heure - Rendement : 87%.

<u>Analyse</u> :	Calculés	C%	74,83	H%	4,51
	Trouvés		74,85		4,54

Triphényl-1,1,5 p.nitrophényl-5 pentadiène-1,4 one-3 $C_{29}H_{21}O_3N$

1/ - à partir du p.nitrophényl-1 triphényl-1,5,5 pentyne-2 diol-1,5.

Opération sur 0,01 mole soit 4,5 g. de glycol dans 20 cm³ de solvant - Repos 12 heures.

Cristallisations brunes F = 190° par évaporation.

Purifié par chromatographie dans le chloroforme sur alumine I

Rendement 88%

2/ - à partir du p.nitrophényl-5 triphényl-1,5,5 pentyne-2 diol-1,5

Opération sur 0,01 mole de glycol. Mêmes conditions que précédemment

Rendement 68%

Recristallisation dans l'alcool F = 192°

<u>Analyse</u> :	Calculés	C%	80,74	H%	4,87	N%	3,25
	Trouvés		80,78		5,13		3,35.

Triphényl-1,1,5 p.méthoxyphényl-5 pentadiène-1,4 one-3 $C_{30}H_{24}O_2$

1/ - à partir du p.methoxy-1 triphényl-1,5,5 pentyne-2 diol-1,5 sur 0,01 mole de glycol surfondu soit 4,3 g. dans 20 cm³, de solvant - Repos 1 heure - La cétone est précipitée par l'alcool étendu.

Purification par chromatographie sur alumine I dans le tétrachlo-

rure de carbone - Rendement = 62%.

2/ - à partir du p.methoxy-5, triphényl-1,5,5 pentyne-2 diol-1,5 sur 0,01 mole de glycol surfondu. Mêmes conditions que précédemment - Repos 12 heures - Rendement 60%

<u>Analyse</u> :	Calculés C%	86,54	H%	5,77
	Trouvés	86,49		5,84

Triphényl-1,1,5 β naphtyl-5 pentadiène-1,4 one-3 $C_{33}H_{34}O$

Opération sur 0,002 mole de β naphtyl-1, triphényl-1,5,5 pentyne-2 diol-1,5 surfondu, soit 0,90 g. dans 5 cm³ de solvant - Repos 12 heures. Extraction à l'éther et précipitation par addition d'éther de pétrole.

Rendement 75% F = 117°.

<u>Analyse</u> :	Calculés C%	90,82	H%	5,51
	Trouvés	90,33		5,63

Diphényl-1,1 biphénylène-5,5 pentadiène-1,4 one-3 $C_{29}H_{20}O$

1/ - à partir du biphénylène-1,1 diphényl-5,5 pentyne-2 diol-1,5 Opération sur 0,0025 mole de glycol soit 1 g. dans 5 cm³ de solvant - Rendement 79%.

2/ - à partir du diphényl-1,1 biphénylène-5,5 pentyne-2 diol-1,5 Opération sur 0,001 mole soit 0,4 g. dans 2 cm³ de solvant Rendement 96%.

Recristallisation dans le mélange chloroforme cyclohexane F = 174°

<u>Analyse</u> :	Calculés C%	90,62	H%	5,21
	Trouvés	89,32		5,37.

Diphényl-1,1 di p.bromo phényl-5,5 pentadiène-1,4 one-3 $C_{29}H_{20}OBr_2$

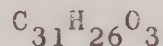
Opération sur 0,005 mole de di p.bromophényl-1,1 diphényl-5,5 pentyne-2 diol-1,5 soit 1,12 g. de glycol dans 10 cm³ de solvant.

Recristallisation dans le mélange chloroforme-cyclohexane

Rendement : 96% F = 160°

<u>Analyse</u> :	Calculés	Br%	29,41
	Trouvés		29,32.

Diphényl-1,1 di p. méthoxyphényl-5,5 pentadiène-1,4 one-3



Opération sur 0,002 mole de di p.méthoxyphényl-1,1 diphényl-5,5 pentyne-2 diol-1,5 non cristallisé soit 0,93 g. de glycol dans 5 cm³ de solvant. Repos 12 heures - Extraction à l'éther et chromatographie dans le mélange benzène-éther sur alumine 1.

Recristallisation dans le mélange tétrachlorure de carbone-cyclohexane - Rendement 17% F = 144°.

<u>Analyse</u>	Calculés	C%	83,41	H%	5,83
	Trouvés		83,29		5,92

Diphényl-1,5 p.tolyl-1 p.bromophényl-5 pentyne-2 diol-1,5



Opération sur 0,001 mole soit 0,48 g. de diphényl-1,5 p.tolyl-1 p.bromophényl-5 pentyne-2 diol-1,5 dans 2 cm³ de solvant.

Repos 12 heures - Les cristaux sont lavés à l'alcool dilué puis recristallisés dans un mélange alcool-chloroforme.

Rendement : 80% F = 171°

<u>Analyse</u> :	Calculés	C%	75,10	H%	4,81
	Trouvés		74,86		4,87

Bis diphénylène-1,1,5,5 penta diène-1,4 one-3 $C_{29}H_{18}O$

Opération sur 0,001 mole soit 0,38 g de bis diphénylène-1,1,5,5 pentyne-2 diol-1,5 non cristallisé dans 2 cm³ de solvant-

Repos 6 heures - Recristallisation dans le chloroforme -

Rendement 65% F = 242°

<u>Analyse</u> :	Calculés	C%	91,09	H%	4,72
	Trouvés		89,32		5,21

CHAPITRE IV

PROPRIETES DES TETRAARYL-1,1,5,5 PENTADIENE-1,4 ONE-3 (III)

Les cétones dont la préparation fait l'objet du chapitre précédent étant pratiquement inconnues jusqu'aux recherches effectuées dans notre laboratoire, il nous a paru intéressant d'examiner leurs propriétés. Nous avons présentement borné notre étude à l'hydrogénation et à l'action des dérivés organométalliques sur la tétraphényl pentadiènone.

D'autre part, nous avons pu effectuer la chloruration des cétones diéthyléniques par le chlorure d'oxa-lyle et celle des glycols $\alpha\beta'$ acétyléniques par le chlorure de thionyle. Les dérivés dichlorés ainsi obtenus se sont révélés identiques dans leurs propriétés.

En particulier nous avons tenté, par deshydrohalogénéation de ceux-ci, de passer aux tétraarylpenta-tétraènes. Cette suite de réactions constituerait la première méthode d'obtention de cumulènes à nombre pair de doubles liaisons contigües, inconnus actuellement si l'on fait exception des composés alléniques, premiers termes de la série.

a/ - Hydrogénation en cétone saturée.

L'hydrogénation catalytique de la tétraphényl pentadiènone III est lente quelles que soient les conditions utilisées (Platine, Palladium, Nickel de Raney) à pression normale, et s'arrête quantitativement à la tétraphényl-1,1,5,5 pentanone-3 (XII).

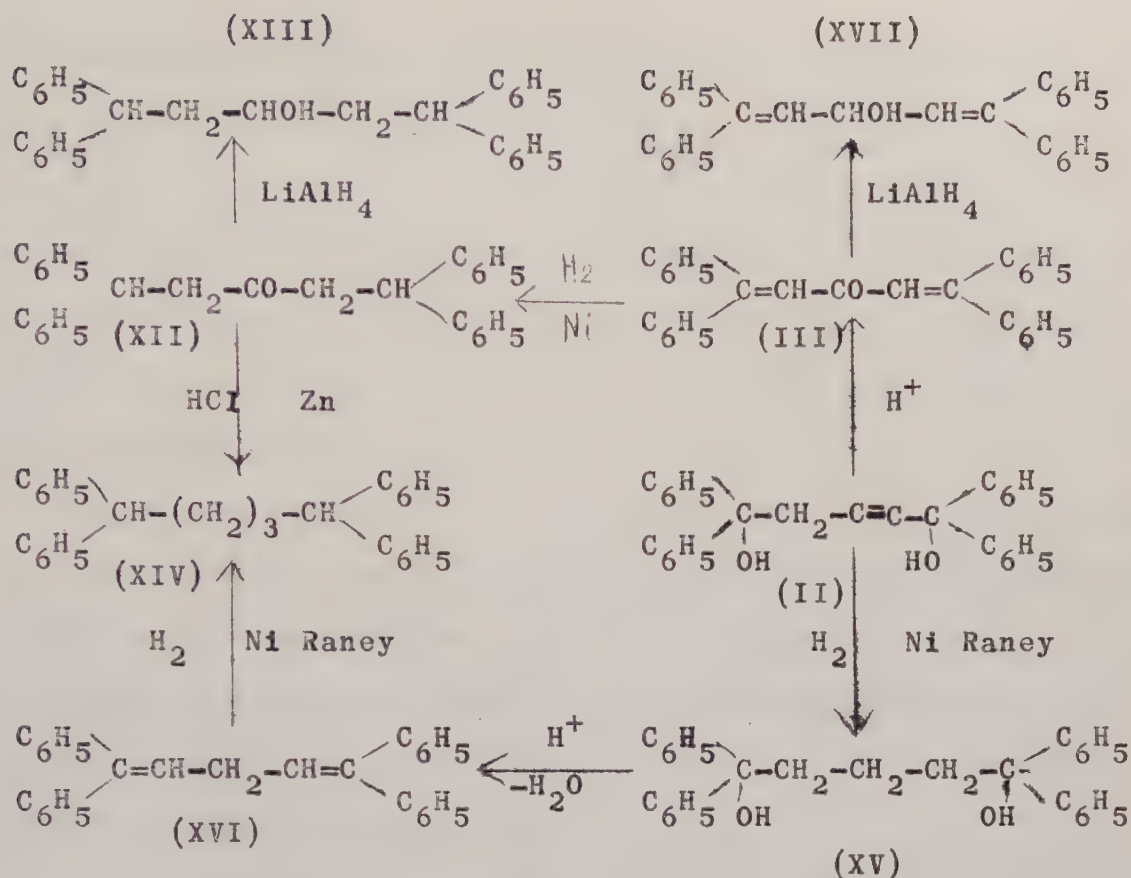
Une série d'essais nous a montré qu'il était préférable d'opérer en solution tétrahydrofurannique pour des raisons de solubilité; en présence de quantités notables de Nickel de Raney. La cétone saturée ainsi obtenue fond à 127° alors que (21) la décrit comme une substance fondant à 100°.

La cétone saturée XII peut être facilement réduite en tétraphényl pentane (XIV) par la méthode de Clemmensen. Ce carbone (F=78°) avait déjà été obtenu par (20) en réduisant le tétraphényl-1,1,5,5 diméthoxy-1,5 pentane par l'alliage sodium-potassium et décrit pendant l'exécution de notre travail par (21) en utilisant la même réaction que nous.

Nous avons également cherché à préparer le carbone XIV à partir du tétraphényl pentyne diol II.

Ce glycol $\alpha\beta'$ acétylénique s'hydrogène facilement par catalyse en tétraphényl-1,1,5,5 pentane diol-1,5 (XV) fondant à 112°. Le glycol saturé ainsi préparé se deshydrate facilement en solution dioxannique par chauffage en présence d'une trace d'acide sulfurique. Le tétraphényl-1,1,5,5 pentadiène-1,4 (XVI) qui en résulte (F=76°) fournit par une nouvelle hydrogénation le carbone cherché avec un rendement quantitatif.

Ces deux voies d'accès mettent en jeu chacune trois transformations s'effectuant toute avec de bons rendements. Elles sont donc sensiblement équivalentes (voir schéma ci-dessous).



b/ - Obtention du tétraphényl-1,1,5,5 pentanol-3 (XIII). La résistance inattendue de la cétone saturée XII à l'hydrogénation en alcool secondaire nous a conduit à une autre voie d'accès au tétraphényl pentanol XIII. Nous avons pu obtenir ce produit par réduction de la cétone saturée XII par l'hydruire double de lithium et d'aluminium.

L'action directe de ce réactif sur la cétone diéthylénique III conduit à un alcool diéthylénique XVIII qui s'est montré résistant à la deshydratation chimique par les acides et fournit avec l'acide sulfurique concentré une réaction d'halochromie bleue très stable.

c/ - Action des dérivés organométalliques sur les cétones XII et III
 1/ - sur la cétone saturée XII

Le bromure de phényl-magnésium et le phényl lithium réagissent sur la cétone saturée XII pour fournir le pentaphényl-1,1,5,5,3 pentanol-3 (XVIII). ($F=125^{\circ}$) dont la dehydration facile au moyen de l'acide sulfurique conduit au pentaphényl pentène (XIX).

Ce composé fournit par hydrogénation le pentaphényl-1,1,5,5,3 pentane (XX). Cette série de réactions constitue un moyen d'accès commode aux tétraaryl pentane substitués en position 3, présentant une grande souplesse dans le choix de divers radicaux substituants.

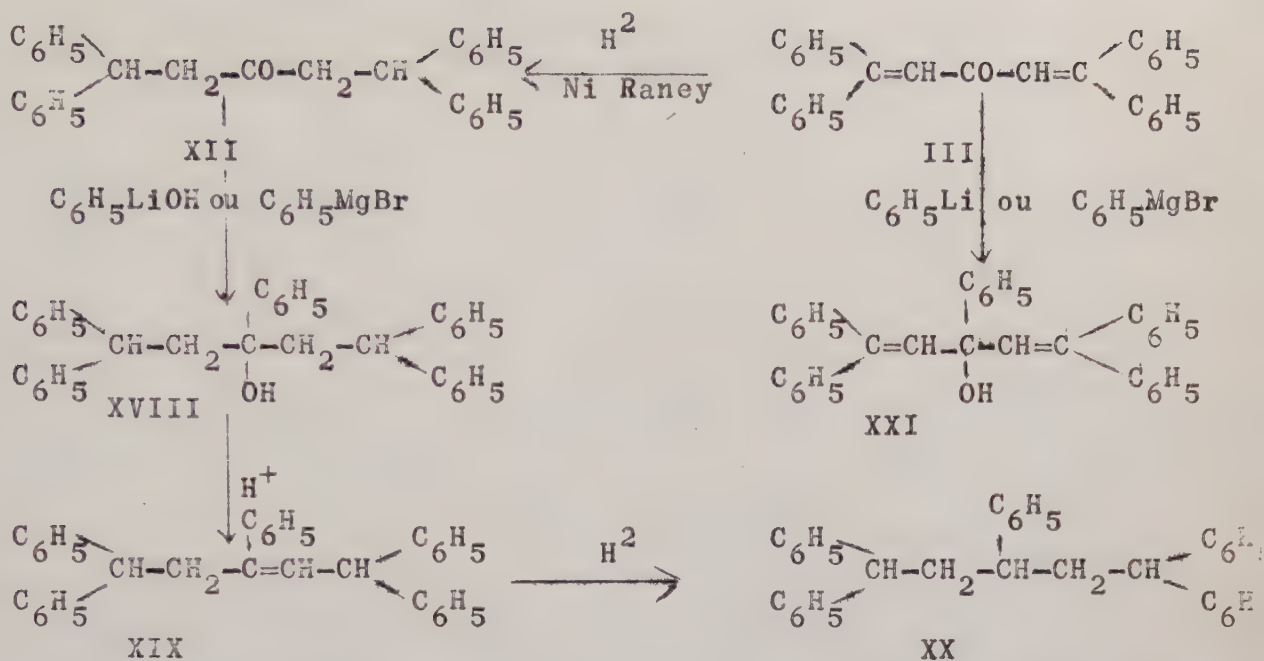
2/ sur la cétone diéthylénique III.

Les réactions du phényl-lithium et du bromure de phényl-magnésium sur la cétone α' diéthylénique tétraphénylée III fournissent le même pentaphényl-1,1,5,5,3 pentadiène-1,4 ol-3 (XXI).

Cette similitude de résultats montre, comme il était logique de s'y attendre pour des raisons d'encombrement stériques que les magnésiens donnent une addition normale sur la cétone diéthylénique (III)

L'alcool XXI ($F=124^{\circ}$) présente sous l'influence de l'acide sulfurique concentré une réaction d'halochromie vert-brun.

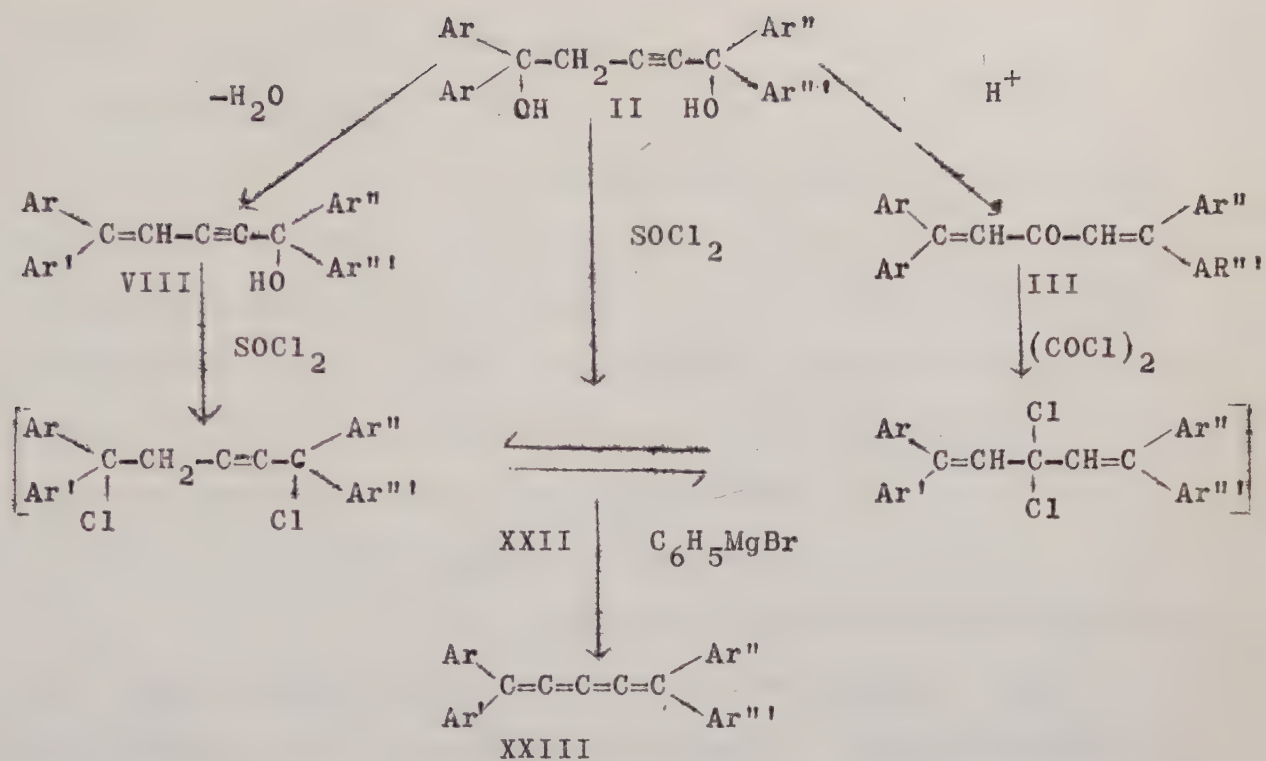
L'ensemble des réactions effectuées et des produits obtenus est résumé dans le schéma ci-dessous.



d/ - Chloruration : passage aux tétraaryl-1,1,5,5 pentatetraène. Nous avons montré au chapitre précédent que les glycols II, les cétones III et les enynols VIII constituent un système potentiellement équivalent. Il nous a paru intéressant de pousser cette analogie et de voir si les dérivés chlorés formés à partir de ces différents composés étaient identiques. Malheureusement ces dérivés se sont révélés instables et n'ont pu être isolés à l'état cristallisé; toutefois nous avons pu montrer qu'ils fournissaient tous, quelle que soit leur origine les mêmes réactions et conduisaient à des produits de transformation identique, ce qui confirme notre hypothèse. (voir tableau page suivante).

1/ - Chloruration des cétones.

Nous avons réalisé aisément la chloruration des cétones III par action du chlorure d'oxalyle en excès, à froid dans le chloroforme sec. On peut suivre la réaction en observant le dégagement gazeux qui l'accompagne.



La solution vert foncé ainsi obtenue, évaporée sous vide abandonne le chlorure cherché sous forme d'une huile brune incristallisable.

2/ - Chloruration des glycols II et des ényols VIII.

La chloruration de ces composés présente par contre certaines difficultés. Nous avons pu la réaliser en les traitant en solution dans l'éther anhydre par le chlorure de thionyle. Des traces d'acide fort (SO_4H_2 par exemple) catalysent cette transformation et la rendent plus régulière. Là aussi l'évaporation sous vide laisse un produit brun surfondu.

Nous avons toujours utilisé les dérivés chlorés à l'état brut, en nous bornant à les séparer d'éventuels produits de départ résiduels par extraction à l'éther de pétrole du résidu de l'évaporation sous vide.

3/ - Propriété des chlorures XXII

a/ - Action de l'eau

Les composés chlorés XXII sont très sensibles à l'humidité. Leur hydrolyse par l'eau conduit avec un rendement pratiquement quantitatif à la tétraaryl pentadiènone correspondante. Ce résultat est atteint quel que soit le produit de départ : glycol II, ényneol VIII ou cétone III, celle-ci constituant le produit le plus stable de la série.

b/ - Action des agents deshydrohalogénants.

L'idée directrice de cette partie de notre travail était que la bis- deshydrohalogénéation des dérivés chlorés XXII devait conduire au tétraphényl pentatétraène (XXIII). Ce principe, antérieurement cité par KUHN et ses collaborateurs n'avait pu être réalisé par ces auteurs, vraisemblablement en raison de la non identité de certains intermédiaires de leur synthèse avec les formules qui leurs étaient attribuées.

Ce principe de synthèse était intéressant car il donnait l'espoir d'atteindre le premier type de cumulènes supérieurs à nombre pair de doubles liaisons. Disposant des dérivés chlorés nécessaires nous nous devions de reprendre ce problème. Nous avons indiqué cette synthèse et décrit les premiers résultats obtenus dans cette série en Juillet 1957 au XVIème Congrès International de Chimie de Paris (23)

Nous avons donc étudié sur les dérivés chlorés tétraphénylés XXII l'action de divers agents deshydrohalogénants.

- La potasse anhydre dans l'éther et l'amidure de sodium dans

l'ammoniac liquide fournissent avec de faibles rendements deux composés : un hydrocarbure jaune ($F = 329^{\circ}$) pouvant être le produit cherché et une substance chlorée rouge (décomposition à partir de 170°) dont l'étude est en cours.

- Les organomagnésiens aliphatiques (bromure de méthyle et d'éthyle-magnésium) ne fournissent que le produit jaune mais avec de faibles rendements.

Les magnésiens aromatiques (bromure de phényle et d' α naphthyle-magnésium) par contre permettent d'isoler avec de bons rendements (50 à 60%) l'hydrocarbure jaune fondant à 329° .

Nous avons généralement utilisé le mode opératoire suivant : Le dérivé chloré, après évaporation sous vide de sa solution dans l'éther de pétrole est repris par l'éther anhydre. Dans la solution obtenue refroidie vers -10° on ajoute peu à peu une solution étherée de bromure de phényl-magnésium en excès (2 fois la théorie). L'hydrocarbure jaune précipite avec des sels de magnésium on le sépare par essorage après hydrolyse.

Quelques temps après l'exposé de ces résultats au Congrès de Paris (23) F. BOHLMANN et K. KIESLICH ont décrit l'obtention de ce produit par action du tribromure de phosphore dans le benzène à reflux sur le glycol $\alpha\beta'$ acétylénique

c/ - Constitution et propriétés du produit jaune ($F=329^{\circ}$)

Il nous restait à déterminer la structure exacte des composés jaunes obtenus dans les réactions précédentes, pour lesquels nous avons proposé une formule de tétraaryl-1,1,5,5 pentatétraènes (XXIII) structure considérée

également comme vraisemblable par (24). L'étude de leurs propriétés a révélé des différences importantes entre leur comportement et celui des cumulènes à nombre impair de doubles liaisons.

Nous avons particulièrement étudié le cas du composé XXIII tétraphénylé. Il se présente sous forme de cristaux jaune clair fondant à 329°, d'une stabilité thermique remarquable à tel point qu'il est possible de lui faire subir plusieurs fusions et resolidifications successives sans qu'il manifeste de décomposition apparente. Ce produit se solvate facilement par le benzène ou le chloroforme, les cristaux ainsi solvatés s'effleurissent rapidement à l'air.

Messieurs TSIUCARIS du Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne et JEANNIN, du Laboratoire de Monsieur le Professeur BENARD ont eu l'obligeance d'étudier les paramètres de la maille cristalline au moyen de la diffraction des rayons X en utilisant les méthodes du cristal tournant et de WEISSENBERG. Ils ont montré qu'il s'agissait d'une maille monoclinique pseudo-orthorhombique dont les paramètres sont les suivants.

$$\begin{aligned} a &= 41,6 \text{ \AA} \\ b &= 16,0 \text{ \AA} \\ c &= 12,9 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La maille étant très allongée suivant une dimension, les cristaux se présentent sous l'aspect de plaquettes.

Les analyses carbone-hydrogène sont sensiblement en accord avec la théorie. Il faut cependant noter un léger défaut sur la détermination de la teneur en carbone; défaut qui pourrait provenir de la difficulté de combustion de ces produits.

L'oxydation de cet hydrocarbure est facile; il se forme par action du permanganate ou de l'anhydride chromique en milieu acétique sensiblement la quantité de benzo-phénone escomptée.

L'hydrogénation par contre se révèle difficile. Les méthodes catalytiques usuelles (Ni, Pt, Pd, ...) à froid et à pression normale sont sans action. A chaud et sous pression (50°, 50 kg) on peut isoler une substance incolore à consistance de miel que nous n'avons pas encore réussi à fractionner utilement. L'acide iodhydrique et le lithium dans l'éthylamine fournissent des résultats semblables.

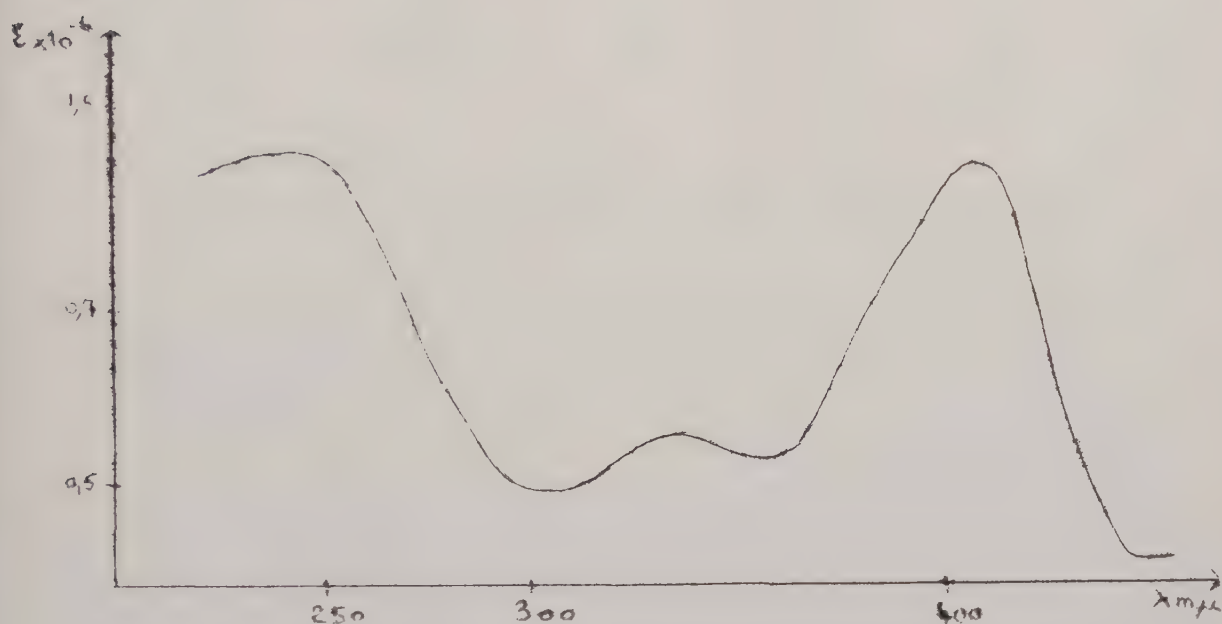
Nous n'avons pas manqué de déterminer la masse moléculaire de ce produit. Nous avons toujours trouvé une masse moléculaire double de celle attendue $(C_{29}H_{20})_2$ aussi bien par cryoscopie dans le benzène ou le nitrobenzène que par ébullioscopie dans le chloroforme, le benzène ou le bromobenzène. Les déterminations faites par M. TSIOUCARIS au moyen de rayons X conduisent à la même observation.

On peut interpréter ces résultats en admettant soit une masse moléculaire réellement double, soit une forte association par paires des molécules de tétraphénylpentatétraène.

Cette dernière hypothèse n'est pas à exclure a priori; en effet la détermination des masses moléculaires de cumulènes à nombre impair de doubles liaisons (tétraphénylbutatriènes, tétraphénylhexapentaènes) série évidemment différent de la notre révèle de nombreuses anomalies (valeurs proches de

la moitié du chiffre attendu) alors que la structure de ces derniers composés est parfaitement connue.

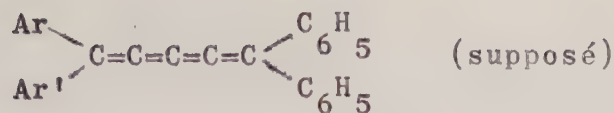
Le spectre d'absorption dans l'ultra-violet et le visible du composé jaune (XXIII) est représenté par la figure ci-dessous et peut s'accorder avec une structure de tétraphénylpentatétrène.



Cuve : 1 cm - Concentration : 1,04 mg dans 50 cm³ chloroforme

Les résultats ci-dessus ne permettent évidemment pas encore de trancher ce problème de structure. Le fait que (24) admette également cette formule de pentatétrène comme vraisemblable ne peut être considéré comme déterminant, car aucun des arguments fournis n'explique les contradictions que nous avons rencontrées.

Le tableau ci-dessous résume un début de généralisation que nous avons apportée à la synthèse de ces substances.



Ar	Ar'	Rdt	F°C	λ max. mμ		
C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	60	329**	253,8 *	327,5	407
pCH ₃ C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	39	280	256,8 *	330,2	409,2
pBr C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	35	238	259 *	332,8	412,5
pBr C ₆ H ₄ -	pBrC ₆ H ₄ -	43	306	265 *	334,2	416

* sommet aplati

** (24) donne : F = 276°C λmax. = 257, 326, 407.

PARTIE EXPERIMENTALE.

TETRAPHENYL-1,1,5,5 PENTANE DIOL-1,5 (XV) $C_{29}H_{28}O_2$

On hydrogène 2 g (environ $0,5 \cdot 10^{-2}$ mole) de glycol acétylénique (II) par le nickel de Raney dans le méthanol; le volume théorique d'hydrogène est consommé en 60 à 80 minutes, On filtre en ajoutant à la solution un peu de tétrachlorure. La solution concentrée et additionnée d'éther de pétrole laisse cristalliser rapidement le glycol saturé.

Recristallisation dans le mélange tétrachlorure-éther de pétrole. L'halochromie bleue, devenant rapidement violacée puis lie de vin. Rendement : 77% F : $112^{\circ}C$ (WITTIG (20) F : $112^{\circ}C$)

TETRAPHENYL,1,1,5,5 PENTADIENE-1,4 $C_{29}H_{24}$ (XVI)

Opération sur 0,8 g ($2 \cdot 10^{-3}$ mole) dissout dans 10 cm^3 de dioxanne additionnés de 40 gouttes d'acide sulfurique concentré. La coloration bleue violacée qui se développe disparaît par une ébullition de quelques minutes. La solution brun clair est hydrolysée, neutralisée et extraite au tétrachlorure. On sèche sur chlorure de calcium et on passe après concentration et reprise par l'éther de pétrole, en chromatographie filtrante sur alumine CBTO. Par concentration on fait cristalliser le tétraphénylpentadiène XVI - Recristallisé dans l'alcool . Rendement 80% F : $76^{\circ}C$

<u>Analyse</u> :	Calculés	C%	93,55	H%	6,45
	Trouvés		93,46		6,77

TETRAPHENYL,1,1,5,5 PENTANONE-3 XII $C_{29}H_{26}O$

3,86 g (0,01 mole) de cétone diéthylénique sont hydrogénés dans 50 cm³ de tétrahydrofuranne en présence de nickel de Raney (préparé à partir de 2 g d'alliage Ni-Al). Le volume théorique d'hydrogène est consommé en 40 minutes environ. On filtre et on concentre la solution, le produit cristallise en aiguilles blanches. Rendement 97%, F : 127°C (KOHLER (25) F : 130° C).

TETRAPHENYLPENTANE XIV $C_{29}H_{28}$

1°/-- A partir de la cétone saturée XII

2 g. de cétone saturée sont hydrogénés selon la méthode de CLEMMENSEN dans 20 cm³ d'alcool par 20 g de zinc amalgamé en suspension dans un mélange de 50 cm³ de dioxanne, et 50 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. En cours d'opération on rajoute du mélange dioxanne-acide chlorhydrique 1 : 1 et du zinc en aiguilles. Ebullition pendant 2 heures. Extrait à l'éther - Cristallisation par évaporation sous vide - Rendement quantitatif.

2°/ - A partir du tétraphénylpentadiène XVI

3,72 g de pentadiène (0,01 mole) sont hydrogénés dans 20 cm³ de tétrahydrofuranne en présence de nickel de Raney. Le volume théorique d'hydrogène est absorbé en 30 minutes environ. Concentrée, reprise par l'alcool, la solution abandonne par refroidissement des cristaux blancs de carbure saturé XIV qui sont purifiés par chromatographie filtrante sur alumine - Recristallisation dans l'alcool - Rendement 80% F = 78°C (21), (20) F = 76°C

TETRAPHENYL-1,1,5,5 PENTANOL-3 XIII $C_{29}H_{28}O$

à 1 g. = $0,256 \cdot 10^{-2}$ mole de cétone saturée XII dans 30 cm^3 de tétrahydrofurane anhydre on ajoute peu à peu en maintenant la température au-dessous de 10° une suspension d'hydrure double d'aluminium et le lithium représentant deux fois la théorie. On laisse reposer une demi-heure. On tire le tétrahydrofurane sous vide, on reprend par l'eau acidulée et on extrait à l'éther. Après évaporation le produit est cristallisé dans un mélange tétrachlorure-éther de pétrole. Rendement quantitatif - F = 104° C

<u>Analyse</u> :	Calculés	C%	88,78	H%	7,14
	Trouvés		88,85		7,15

TETRAPHENYL-1,1,5,5 PENTADIENE-1,4 OL-3 XVII $C_{29}H_{24}O$

On dissout 3 g de cétone diéthylénique soit $8,10^{-3}$ mole dans 50 cm^3 de tétrahydrofurane anhydre. On y ajoute peu à peu en laissant la température au-dessous de 5°C 0,125 g d'hydrure double de lithium et d'aluminium ce qui correspond a un léger excès par rapport à la théorie. On laisse reposer $\frac{1}{2}$ heure, on tire le tétrahydrofurane sous vide, on reprend par l'eau et on extrait à l'éther. Après évaporation sous vide le produit est cristallisé dans un mélange tétrachlorure de carbone-éther de pétrole. Halochromie bleue - Rendement 94% F = 114°C

<u>Analyse</u> :	Calculés	C%	89,69	H%	6,18
	Trouvés		89,52		6,20

PENTAPHENYL-1,1,5,5,3 PENTADIENE-1,4 OL-3 XXI $C_{35}H_{28}O$

On traite 3,85 g d'acétone diéthylénique (0,01 mole) dissous dans 25 cm³ de tétrahydrofurane anhydre par $3 \cdot 10^{-2}$ mole de bromure de phénylmagnésium dans l'éther. Il se développe une coloration rouge intense. Laisse reposer une nuit. Hydrolysé. Extrait au chloroforme. Concentré la solution et repris par l'éther. Le produit cristallise par refroidissement - Recristallisé dans un mélange de tétrachlorure de carbone-éther de pétrole. Halochromie vert-brun. Rendement : 60% F = 124-125°C

<u>Analyse</u> :	Calculés	C%	90,51	H%	6,04
	Trouvés		90,21		5,97.

PENTAPHENYL-1,1,5,5,3 PENTANOL-3 XVIII $C_{35}H_{32}O$

On traite 2,35 g soit $6 \cdot 10^{-3}$ mole de tétraphénylpentanone XII par 10^{-2} mole de phényllithium à partir de 1,5 g de bromobenzène et 150 mg de lithium, dans le tétrahydrofurane anhydre. On laisse reposer une nuit, puis on hydrolyse par de l'eau acidulée. On extrait à l'éther, sèche sur sulfate et évapore le solvant sous vide. Le produit cristallise sous éther de pétrole. Recristallisé dans le mélange éther-chloroforme - Rendement : 85% F = 127-128°C.

<u>Analyse</u> :	Calculés	C%	89,74	H%	6,83
	Trouvés		89,62		6,84

PENTAPHENYL-1,1,5,5,3 PENTENE-2 XIX $C_{35}H_{30}$

On dissout 2,34 g de pentaphénylpentanol XVIII dans 20 cm³ de dioxanne renfermant 10 gouttes d'acide sulfurique concentré. On porte à ébullition puis on reprend par l'eau et on extrait à l'éther. La phase étherée, lavée et séchée est évaporée sous

vide. La substance vitreuse obtenue est dissoute dans le cyclohexane et filtrée sur alumine. Le produit cristallise par concentration. Rendement : 70% F = 135°C

<u>Analyse</u> :	Calculés C%	93,33	H%	6,66
	Trouvés	93,36		6,93.

TETRAPHENYL-1,1,5,5 PENTATETRAENE XXIII C₂₉H₂₀

1/Opération sur 0,005 mole. A 1,93 g de cétone diéthylénique III dissous dans 5 cm³ de chloroforme anhydre on ajoute en maintenant la température à 0° 1 cm³ de chlorure d'oxalyte (M = 127, D = 1,49) ce qui représente un gros excès, on laisse reposer une nuit à 0°C. On évapore le chloroforme sous vide à froid et on reprend par un peu d'éther anhydre. On ajoute alors peu à peu et en agitant cette solution à 25 cm³ d'une solution de bromure de phénylmagnésium dans l'éther anhydre titrant environ 1 mole par litre et refroidie au-dessous de 0° par un mélange glace-sel. Lorsque l'addition est terminée on laisse reposer quelques minutes et on hydrolyse par de la glace. Le tétraène précipite en poudre jaune très propre. On filtre et on sèche le précipité. La concentration de la phase étherée permet de récupérer encore un peu de produit. Recristallisation dans le mélange chloroforme-éthanol 1 : 2 - Rendement 60% F = 329°.

2/A partir du glycol αβ' acétylénique tétraphénylé II

0,01 mole de glycol (4,04 g dans 10 cm³ de benzène agité et refroidi au-dessous de 10°C, on y introduit goutte à goutte 1,5 cm³ de trichlorure de phosphore, lorsque l'effet thermique est terminé

on reprend par 10 cm³ d'éther de pétrole, décante, rince au mélange benzène-éther de pétrole et évapore sous vide. On reprend par 10 cm³ d'éther et on introduit la solution goutte à goutte dans 40 cm³ de solution normale de bromure de phényle magnésium dans l'éther, refroidie et agitée. La réaction pour démarrer nécessite quelquefois des traces d'acide fort. On hydrolyse et précipite le produit comme il a été dit plus haut. Rendement 55%

Remarque :

1/ - La chloruration peut s'effectuer à l'aide du chlorure de thionyle; le rendement est sensiblement le même.

2/ - L'emploi du chloroforme comme solvant ne change pas non plus les résultats.

3/ - La chloruration dans l'éther ne semble s'amorcer que vers 25°C en présence d'acide. Le rendement est dans ce cas généralement plus faible (35%).

<u>Analyse</u> :	Calculés	C%	94,56	H%	5,43
	Trouvés		93,63		5,98

TRIPHENYL-1,1,5 p.TOLYL-5 PENTATETRAENE $C_{30}H_{22}$

Opération sur 1 g = 0,025 mole de triphényl-1,1,5 paratolyl-5 pentadiène-1,4 one-3. Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le tétraène-tétraphénylé. On utilise 2,5 cm³ de chloroforme comme solvant et 0,5 cm³ de chlorure d'oxalyle comme réactif. Rendement 39% Fusion vers 130°C puis resolidification et fusion définitive à 280°C.

<u>Analyse</u> :	Calculés	C%	93,24	H%	5,76
	Trouvés		93,16		6,15

TRIPHENYL-1,1,5 p.BROMOPHENYL-5 PENTATETRAENE $C_{29}H_{19}Br$

Opération sur 0,002 mole de triphényl-1,1,5 p.bromophényl-5

de chlorure d'oxalyle - Mode opératoire identique à celui utilisé pour le premier terme de la série.-- Rendement 35% Fusion à 150°C puis resolidification et fusion définitive à 238°C.

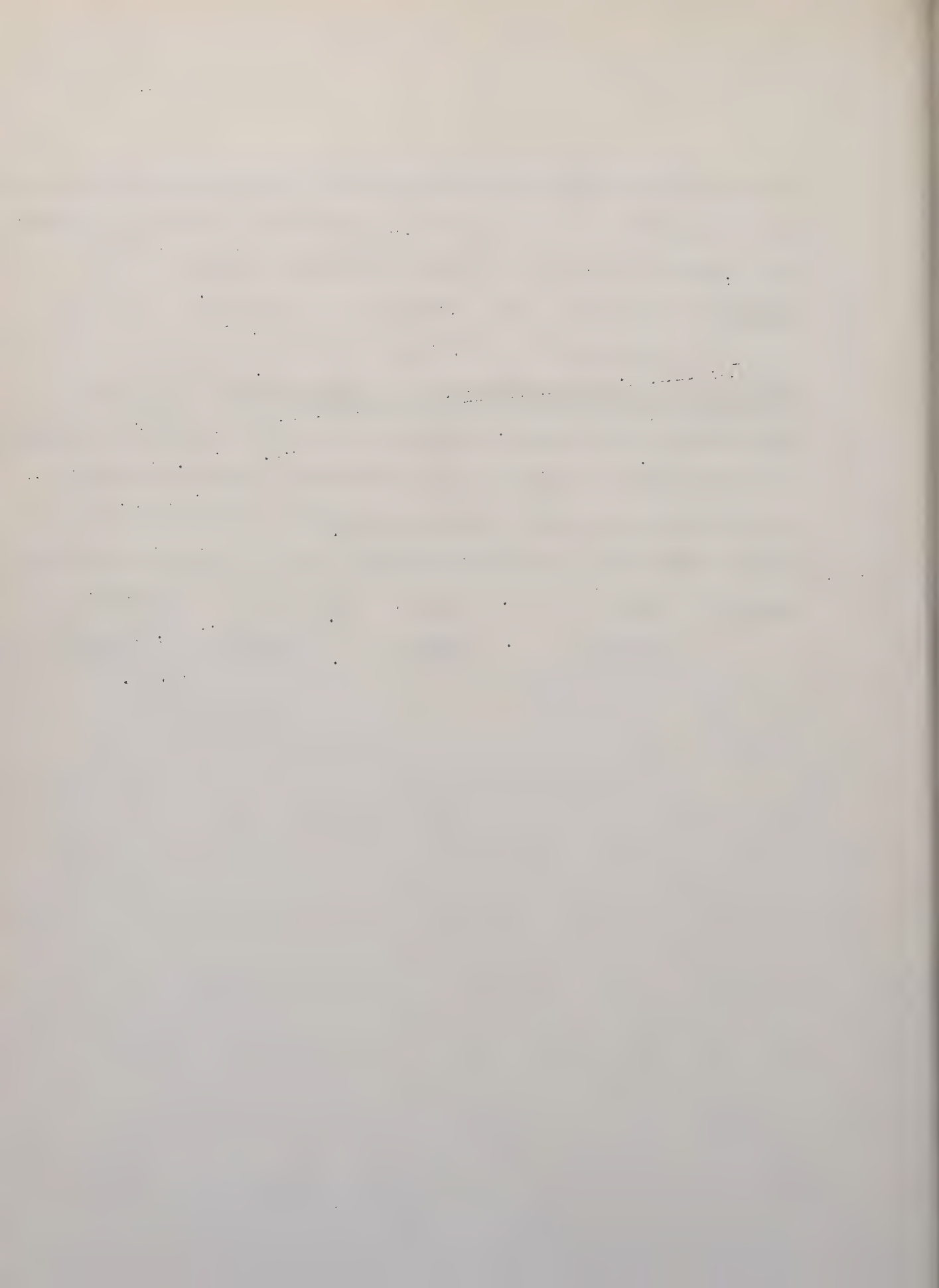
<u>Analyse</u> :	Calculés	C%	77,85	H%	4,25
	Trouvés		77,57		4,43

DIPHENYL-1,1 DI p.BROMOPHENYL-5,5 PENTATETRAENE $C_{29}H_{18}Br_2$

Opération sur 0,02 mole = 1,09 g de diphenyl-1,1 di p.bromophenyl-5,5 pentadiène-1,4 one-3. Mode opératoire identique à celui utilisé pour le premier terme de la série. Rendement 43%

Fusion 206°C puis resolidification et fusion définitive à 306°C

<u>Analyse</u> :	Calculés	C%	66,16	H%	3,43	Br%	30,41
	Trouvés		66,04		3,65		30,68.



BIBLIOGRAPHIE.

- 1/ - LESPIAU et PARISELLE C.R. 1908, 146, 1035.
- 2/ - FAUCOUNEAU C.R. 1934, 199, 605.
- 3/ - ZEILE et MEYER Ber. 1942, 75, 356.
- 4/ - H.B. HENBEST, E.R. JONES, et I.H.S. WALLS
J. Ch. Soc. 1949, 2696.
- 5/ - R. GOLSE et J. GAVARRET Bull. Soc. Chim. 1950, 17, 217
- 6/ - R. GOLSE et J. GAVARRET Bull. Soc. Chim. 1950, 17, 285.
- 7/ - O.R. KREIMEIER U.S.P. N° 2.106.182 (1938)
A.D. MACALUM U.S.P. N° 2.125.384 (1938).
- 8/ - M. GAUDEMAR Ann. Chim. 13ème série 1956 p. 131
- 9/ - W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT
C.R. 1956, 243, 2092.
- 10/ - EGLINTON et WHITING J. Chem. Soc. 1950, 3650
- 11/ - O. HENBERGER et L. OWEN J. Chem. Soc. 1952, 910.
- 12/ - H. ROBERT, W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT
Bull. Soc. Chim. 1956, 1575.
- 13/ - W. CHODKIEWICZ Thèse Paris 1957.
- 14/ - P. CADIOT Ann. Chim. 1956, 220.
- 15/ - R. KUHN et PLATZER Ber. Chem. Gesel. 1940, 73, 1410.
- 16/ - W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT
C.R. 1956, 243, 1890.
W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT et A. WILLEMART
Bull. Soc. Chim. 1958, 1591.
- 17/ - K. MEYER et K. SCHUSTER Ber. Chem. Gesel. 1923, 55, 819.
- 18/ - Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et C. MACKALL
Bull. Soc. Chim. 1923, 33, 934.
- 19/ - A. WILLEMART C.R. 1929, 188, 1172.
- 20/ - G. WITTIG et OBERMANN Ber. Chem. Gesel. 1934, 67, 2053.
- 21/ - R. KUHN et H. FISCHER Ber. Chem. Gesel. 1959, 87, 1849.

Bibliographie (suite)

- 22/ - G. MARIN, W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT et A. WILLEMART,
Bull. Soc. Chim. 1958, 1594.
- 23/ - G. MARIN, W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT, A. WILLEMART,
XVIème Congrès **international** de
Chimie pure et Appliquée - Résumé
des communications du Congrès
Tome II p. 292.
- 24/ - F. BOHLMANN et K. KIESLICH
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gessellschaft
1957, IX p. 147.
- 25/ - KOHLER et HERITAGE J. Am. Soc. 1906, 34, 574.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**Spectres infra-rouges
des composés acétyléniques**

Vu et approuvé:

Paris, le 3 Juin 1960

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS

Vu et Permis d'imprimer:

Le Recteur de l'Académie de Paris

Jean SARRAILH

